

European Patent Application no. 0 537 578 A2

Date of application: 05.10.92

Priority: 17.10.91 DE 4134284

Applicant: Bayer AG

**Blocked polyisocyanates which are dispersible in water, a process for the preparation thereof and their use**

**Abstract:**

When, during the preparation of blocked polyisocyanates with polyalkylene oxide units and ionic groups incorporated, either a polyisocyanate containing polyalkylene oxide units and ionic groups is prepared first without using blocking agents and only then are any free isocyanate groups in this intermediate product blocked or an alkali metal bisulfite is used as a blocking agent, industrially superior products which are outstandingly suitable as crease-resistant agents and, optionally in combination with fluorinated organic compounds, as water-/oil-repellent agents for textile materials are obtained.

The invention relates to blocked polyisocyanates which contain ionic groups and polyether groups and are dispersible in water, a process for the preparation thereof and their preparation with a final blocking step, and the use of these blocked polyisocyanates for preparing textile auxiliary substances, e.g. for making fabric water- and oil-repellent or to provide a highly finished surface.

Blocked polyisocyanates with polyalkylene oxide units and/or ionic groups incorporated are dispersible in water, due to their hydrophilicity, and can therefore be processed in aqueous phases. They are heat-curable because free isocyanate groups are produced on reaching the temperature for reversal of the blocking reaction, with release of the blocking agent, and the free isocyanate groups are able to react with isocyanate-reactive compounds (that is compounds which contain active hydrogen atoms). These polyisocyanates which are dispersible in water are suitable not only as lacquer binder components for the coating of metals, wood, paper and the surfaces of plastics items, but also as components for aqueous agents for the finishing of textiles. Preferred blocked polyisocyanates for this purpose contain both polyalkylene oxide units and ionic groups incorporated in the structure. Suitable starting components for the introduction of such (potential) ionic groups are sulfonate diols, dihydroxycarboxylic acids and diaminocarboxylic acids.

Blocked polyisocyanates which are dispersible in water have been prepared hitherto in such a way that although the polyetherdiols suitable as hydrophilic components are incorporated before, during or after the blocking action, the reaction with compounds which are intended to provide the ionic groups, with the exception of alkali metal sulfites which have a double function and introduce blocking groups and ionic groups, takes place with partially blocked polyisocyanates (DE-OS 24 56 469 and 28 53 937). Alkali metal bisulfites, as inorganic blocking agents, occupy a special position: although they introduce ionic groups, they have been regarded in the past exclusively under the aspect of their use as isocyanate blocking agents because the ionic groups introduced into the polyisocyanate by alkali metal bisulfites are not a constituent of the polyisocyanate addition products

produced during reaction of the bisulfite-blocked isocyanate groups with isocyanate-reactive compounds.

Surprisingly it has now been found that industrially superior products are obtained when, during the preparation of blocked polyisocyanates with polyalkylene oxide units and ionic groups incorporated, either a polyisocyanate containing polyalkylene oxide units and ionic groups is prepared first without using blocking agents and only then are any free isocyanate groups in this intermediate product blocked or an alkali metal bisulfite is used as a blocking agent.

Thus, the invention provides blocked polyisocyanates with an average molecular weight of 800 to 25,000, preferably 1,000 to 5,000, and a concentration of

- blocked isocyanate groups, calculated as free NCO and with respect to the unblocked polyisocyanate (that is the polyisocyanate according to the invention before the blocking reaction) corresponding to an NCO content of 5 to 20, preferably 10 to 20 wt.%,
- ionic groups of 1 to 75, preferably 2 to 25 milliequivalents (meq) per 100 g of blocked polyisocyanate and
- polyalkylene oxide units of 3 to 40 wt.%, with respect to the blocked polyisocyanate, obtainable by the reaction of
  - a) organic polyisocyanates,
  - b) NCO-reactive compounds containing (potential) ionic groups,
  - c) polyalkylene ether,
  - d) NCO-blocking agent and optionally
  - e) other NCO-reactive compounds which are different from b), c) and d),wherein either a polyisocyanate containing incorporated polyalkylene oxide units and ionic groups is first prepared from the components a), b) c) and optionally e), and then the NCO groups in this intermediate are blocked, or an alkali metal bisulfite is used as a blocking agent (in the sense of a compound which combines within itself the features of groups b) and d) ).

The invention also provides a process for preparing these blocked polyisocyanates.

Suitable organic polyisocyanates a) are aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic, aromatic or heterocyclic polyisocyanates such as are described e.g. by W. Siefkin in Liebigs Annalen der Chemie 562, pages 75 – 136.

Preferred polyisocyanates a) are compounds of the formula  $Q(NCO)_n$  with an average molecular weight of less than 800, in which n is an number from 2 to 4 and Q represents an aliphatic C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> hydrocarbon group, a cycloaliphatic C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> hydrocarbon group, an araliphatic C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub> hydrocarbon group or a heterocyclic C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> group containing 1 to 3 heteroatoms from the group comprising oxygen, sulfur, nitrogen; for example (i) diisocyanates such as ethylene diisocyanate, 1,4-tetramethylene diisocyanate, 1,6-hexamethylene diisocyanate, 1,12-dodecane diisocyanate, cyclobutane 1,3-diisocyanate, cyclohexane 1,3- and 1,4- diisocyanate, and any mixture of these isomers, 1-isocyanato-2-isocyanatomethyl-cyclopentane, 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-cyclohexane, 2,4- and 2,6-hexahydrotoluylene diisocyanate, and any mixture of these isomers, hexahydro-1,3- and/or -1,4-phenylene diisocyanate, perhydro-2,4'- and/or -4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 1,3- and 1,4-phenylene diisocyanate, 2,4- and 2,6-toluylene diisocyanate, and any mixture of these isomers, diphenylmethane-2,4'- and/or 4,4'- diisocyanate, naphthalene 1,5- diisocyanate, uretdione-containing polyisocyanates such as e.g. bis-(6-isocyanatohexyl)-uretdione or dimers of 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexane containing the uretdione structure and any mixtures of the previously mentioned polyisocyanates; (ii) triisocyanates and higher-functional polyisocyanates such as the isomers of the triisocyanatotriphenyl thiophosphate series and mixtures of these; isomers of the triisocyanatotriphenylmethane series (such as triphenylmethane 4,4',4"-triisocyanate) and mixtures of these; polyphenylpolymethylene polyisocyanates such as those which are obtained by aniline/formaldehyde condensation followed by phosgenation;

(iii) compounds prepared by allophanatisation, trimerisation, biuretisation or urethanisation of the polyisocyanates (i) and/or (ii) and which contain at least 3 isocyanato groups per molecule. Examples of polyisocyanates prepared by trimerisation are the trimer of 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexane obtainable by isocyanate formation and the isocyanurate group-containing polyisocyanates obtainable by

trimerisation of hexamethylene diisocyanate, optionally mixed with 2,4-diisocyanato-toluene. Examples of polyisocyanates prepared by biuretisation are tris-(isocyanatoethyl)-biuret and mixtures of this and its higher homologues such as are obtainable e.g. in accordance with DE-OS 23 08 015. Examples of polyisocyanates prepared by urethanisation are the reaction products of diisocyanates (i) with at least trihydric, preferably trihydric or tetrahydric, low molecular weight polyols in a ratio such that, during reaction of all the NCO-reactive hydroxyl groups in the polyols, on average at least 2.5, preferably at least 3, free isocyanate groups are present per molecule of product obtained. Such products include, for example, the reaction products of 1-isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexane, of hexamethylene diisocyanate and toluylene diisocyanate (including the isomeric mixtures thereof) and diisocyanodiphenylmethane (including the isomeric mixtures thereof) with stoichiometric amounts of C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> polyols with 3 or 4 hydroxyl groups, such as trimethylethane or -propane or pentaerythritol. These urethane group-containing polyisocyanates (iii) can be prepared by reacting the low molecular weight polyol with a large excess of diisocyanate (i) and then removing the excess diisocyanate by distillation. Instead of the urethane group-containing higher-functional polyisocyanates (iii), compounds can be used in which all or some of the urethane groups have been replaced by urea groups; such compounds can be obtained by also using low molecular weight polyamines during reaction with diisocyanates (i).

In general, compounds are used as structural components (b) for the introduction of ionic groups which contain, in addition to at least one NCO-reactive group, also at least one cationic or anionic group per molecule (such as e.g. ammonium, phosphonium, sulfonium, carboxylate, sulfonate, phosphate, phosphonate or phosphinate groups). Compounds which are suitable as structural components (b) for the introduction of potential ionic groups are those which contain, in addition to at least one NCO-reactive group, also at least one group capable of forming an ionic group. Such potential ionic groups are, for example, amino, phosphano, thio, carboxyl, sulfo, phosphonic acid, phosphoric acid and phosphinic acid groups.

Preferred compounds (b) are thus in particular:

1. Compounds which contain basic groups which can be neutralised with aqueous acids or tertiary amine groups which can be quaternised:

- a) monohydric alcohols, in particular alkoxylated aliphatic, cycloaliphatic, aromatic and heterocyclic secondary amines, e.g. N,N-dimethylethanolamine, N,N-diethylethanolamine and N,N-dibutylethanolamine, also 1-dimethylamino-propan-2-ol, N-methyl-N- $\beta$ -hydroxyethylaniline, N-methyl-N- $\beta$ -hydroxypropylaniline, N-ethyl-N- $\beta$ -hydroxyethylaniline, N-butyl-N- $\beta$ -hydroxyethylaniline, N-oxyethylpiperidine, N-oxyethylmorpholine,  $\alpha$ -hydroxyamylpyridine and  $\gamma$ -hydroxyethylquinoline,
- b) diols and triols, in particular alkoxylated aliphatic, cycloaliphatic, aromatic and heterocyclic primary amines, e.g. N-methyldiethanolamine, N-butyldiethanolamine, N-oleyldiethanolamine, N-cyclohexyldiethanolamine, N-methyldiisopropanolamine, N,N-dioxyethylaniline, N,N-dioxyethyl-m-toluidine, N,N-dioxyethyl-p-toluidine, N,N-dioxypropynaphthylamine, dioxyethylpiperazine, polyethoxylated butyldiethanolamine, polpropoxylated methyldiethanolamine (wherein in the case of polyalkoxylated products the average molecular weight is 250 to 3000), tris-[2-hydroxypropyl-1]-amine, N,N'-dimethyl-N,N'-bis-oxyethylhydrazine and N,N'-dimethyl-N,N'-bis-oxypropylethylenediamine,
- c) aminoalcohols obtained by e.g. hydrogenation of addition products of an alkylene oxide and acrylonitrile with primary amines e.g. N-methyl-N-(3-aminopropyl)-ethanolamine, N-cyclohexyl-N-(3-aminopropyl)-propanol-2-amine, N,N-bis-(3-aminopropyl)-ethanolamine and N-(3-aminopropyl)-diethanolamine,
- d) amines, e.g. N,N-dimethylethylenediamine, 1-diethylamino-4-aminopentane,  $\alpha$ -aminopyridine, 3-amino-N-ethylcarbazole, N,N-dimethylpropylenediamine, N-aminopropylpiperidine, N-aminopropylmorpholine, N-aminopropylethylenimine and 1,3-bis-piperidino-2-aminopropane,
- e) diamines, triamines, in particular resulting from hydrogenation of addition products of acrylonitrile with primary and dissecondary amines, e.g. bis-(3-aminopropyl)-methylamine, bis-(3-aminopropyl)-cyclohexylamine, bis-(3-aminopropyl)-aniline, bis-(3-aminopropyl)-toluidine, diaminocarbazole, bis-(aminopropoxyethyl)-butylamine and tris-(aminopropyl)-amine;

2. Compounds which contain carboxyl or hydroxyl groups capable of forming a salt:

- a) hydroxy- and mercaptocarboxylic acids such as glycolic acid, thioglycolic acid, lactic acid, trichlorolactic acid, dimethylpropionic acid, malic acid, dioxymaleic acid, dioxyfumaric acid, tartaric acid, dioxytartaric acid, mucic acid, sugar acid, citric acid, salicylic acid, 2,6-dioxybenzoic acid, protocatechuic acid,  $\alpha$ -resorcinal acid,  $\beta$ -resorcinal acid, hydroquinone-2,5-dicarboxylic acid, 4-hydroxyisophthalic acid, 4,6-dihydroxyisophthalic acid, oxyterephthalic acid, 5,6,7,8-tetrahydronaphth-2-ol-3-carboxylic acid, 1-hydroxynaphth-2-oic acid, 2,8-dihydroxynaphth-3-oic acid,  $\beta$ -oxypropionic acid and m-oxybenzoic acid,
- b) polycarboxylic acids such as sulfodiacetic acid, nitrilotriacetic acid, ethylenediaminetetraacetic acid, diglycolic acid, thioglycolic acid, methylene-bis-thioglycolic acid, malonic acid, oxalic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, maleic acid, fumaric acid, gallic acid, phthalic acid, tetrachlorophthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid, o-tolylimidodiacetic acid,  $\beta$ -naphthylimidodiacetic acid, pyridine-dicarboxylic acid and dithiopropionic acid,
- c) aminocarboxylic acids such as oxaluric acid, anilidoacetic acid, 2-hydroxycarbazole-3-carboxylic acid, glycine, sarcosine, methionine,  $\alpha$ -alanine,  $\beta$ -alanine, 6-aminocaproic acid, 6-benzylamino-2-chlorocaproic acid, 4-aminobutyric acid, aspartic acid, glutamic acid, histidine, anthranilic acid, 2-ethylaminobenzoic acid, N-(2-carboxyphenyl)-aminoacetic acid, 2-(3'-amino-benzenesulfonylamino)-benzoic acid, 3-aminobenzoic acid, 4-aminobenzoic acid, N-phenylaminoacetic acid, 3,4-diaminobenzoic acid, 5-aminobenzene dicarboxylic acid and 5-(4'-aminobenzoylamino)-2-aminobenzoic acid,
- d) hydroxy- and carboxysulfonic acids such as 2-hydroxyethanesulfonic acid, phenol-2-sulfonic acid, phenol-3-sulfonic acid, phenol-4-sulfonic acid, phenol-2,4-disulfonic acid, sulfoacetic acid, m-sulfobenzoic acid, p-sulfobenzoic acid, benz-1-oic-3,5-disulfonic acid, 2-chlorobenz-1-oic-4-sulfonic acid, 2-hydroxybenz-1-oic-5-sulfonic acid, naphth-1-ol-sulfonic acid, naphth-1-ol-disulfonic acid, 8-chloronaphth-1-ol-disulfonic acid, naphth-1-ol-trisulfonic acid, naphth-2-ol-1-sulfonic acid, naphth-2-ol-trisulfonic acid, 1,7-dihydroxynaphthalene-3-sulfonic acid, 1,8-

dihydroxynaphthaline-2,4-disulfonic acid, chromotropic acid, 2-hydroxynaphth-3-oic acid-6-sulfonic acid and 2-hydroxycarbazole-7-sulfonic acid, and

e) aminosulfonic acids such as amidosulfonic acid, hydroxylaminemonosulfonic acid, hydrazinedisulfonic acid, sulfanilic acid, N-phenylaminomethanesulfonic acid, 4,6-dichloroaniline-2-sulfonic acid, phenylene-1,3-diamine-4,6-disulfonic acid, N-acetylnaphthyl-1-amino-3-sulfonic acid, naphthyl-1-amino-sulfonic acid, naphthyl-2-amino-sulfonic acid, naphthylaminedisulfonic acid, naphthylaminetrisulfonic acid, 4,4'-di-(p-aminobenzoylamino)-diphenylurea-3,3'-disulfonic acid, phenylhydrazine-2,5-disulfonic acid, 2,3-dimethyl-4-amino-azobenzene-4',5'-sulfonic acid, 4'-aminostilbene-2,2'-disulfonic acid-(4-azo-4)anisol, carbazole-2,7-disulfonic acid, taurine, methyltaurine, butyltaurine, 3-amino-benz-1-oic-5-sulfonic acid, 3-aminotoluene-N-methanesulfonic acid, 6-nitro-1,3-dimethylbenzene-4-sulfamine acid, 4,6-diaminobenzene-1,3-disulfonic acid, 2,4-diaminotoluene-5-sulfonic acid, 4,4'-diaminodiphenyl-2,2'-disulfonic acid, 2-aminophenol-4-sulfonic acid, 4,4'-diaminodiphenylether-2-sulfonic acid, 2-amino-anisol-N-methanesulfonic acid, 2-aminodiphenylaminosulfonic acid.

Suitable salt-forming agents for group 1 are inorganic and organic acids as well as compounds with reactive halogen atoms and the corresponding esters of strong acids.

A few examples are:

hydrochloric acid, nitric acid, hypophosphorous acid, amidosulfonic acid, hydroxylaminomonosulfonic acid, formic acid, acetic acid, glycolic acid, lactic acid, chloroacetic acid, ethyl bromoacetate, methyl chloride, butyl bromide, dimethyl sulfate, diethyl sulfate, benzyl chloride, methyl p-toluenesulfonate, methyl bromide, ethylenechlorhydrin, ethylenebromhydrin, glycerine- $\alpha$ -bromhydrin, chloroacetate, chloroacetamide, bromoacetamide, dibromoethane, chlorobromobutane and dibromobutane.

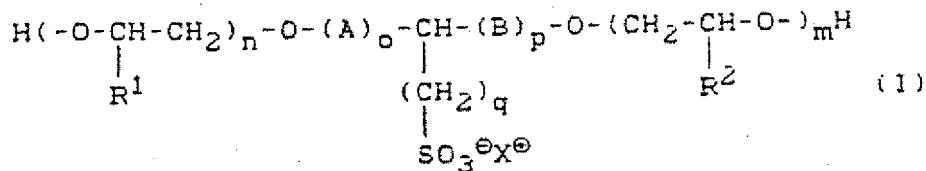
Suitable salt-forming agents for the compounds in group 2 are inorganic and organic bases, e.g. sodium hydroxide, potassium hydroxide, potassium carbonate, sodium hydrogen carbonate, ammonia, primary, secondary and tertiary amines.

Finally, organic phosphorus compounds which are capable of forming salts may also be used, to be precise either basic phosphines which can be incorporated, such as diethyl- $\beta$ -hydroxyethylphosphine, methyl- $\beta$ -hydroxyethylphosphine and tris- $\beta$ -hydroxymethylphosphine, or else bis-( $\alpha$ -hydroxyisopropyl)-phosphinic acid, hydroxyalkanephosphonic acids and bis-glycol phosphates.

The reaction between the reaction partners may be performed with or without solvents.

Preferred components (b) are thus polyhydroxycarboxylic and -sulfonic acids, polyaminocarboxylic and -sulfonic acids and the salts of these compounds (in particular alkali metal and ammonium salts, especially sodium and potassium salts).

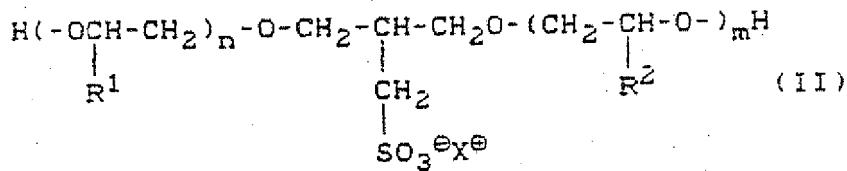
Among components (b), the class of sulfonatediols is particularly preferred. Suitable compounds from this class are, for example, those described in DE-OS 24 46 440. In general they correspond to the formula



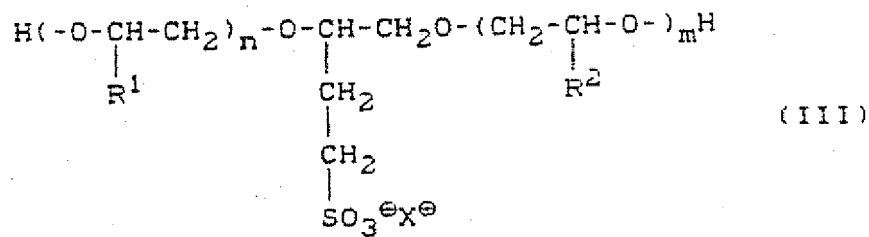
in which

- A and B represent identical or different divalent aliphatic hydrocarbon groups with 1 to 6 carbon atoms,
- $R^1$  and  $R^2$  independently, represent hydrogen, an aliphatic hydrocarbon groups with 1 to 4 carbon atoms or a phenyl group,
- $X^{\oplus}$  represents an alkali metal cation or an optionally substituted ammonium group,
- $n$  and  $m$  independently, represent zero or numbers from 1 to 30,
- $o$  and  $p$  each represent zero or 1 and
- $q$  represents zero, 1 or 2.

Preferred compounds (b) of the formula I correspond to the formulas



and



in which

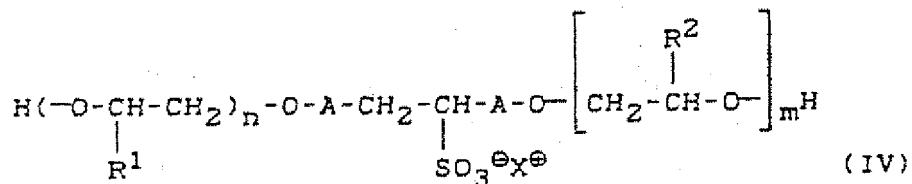
$R^1$  and  $R^2$  independently, each represent hydrogen or methyl, and  
 $n$  and  $m$  independently, each represent zero or numbers from 1 to 3 and  
 $X^{\oplus}$  is defined in the same way as for formula I.

Compounds (b) are used in an amount such that the blocked polyisocyanates according to the invention contain the concentration of ionic groups in accordance with the claims.

When the ionic groups are those which have been introduced by blocking the isocyanate groups with inorganic blocking agents, specifically with sodium hydrogen sulfite, then naturally the concentration of ionic groups is substantially determined by the number of isocyanate groups being blocked and can therefore easily amount to up to 75 milliequivalents per 100 g of blocked polyisocyanate. When organic NCO-blocking agents which, differently from, for example, sodium hydrogen sulfite, do not introduce ionic groups into the polyisocyanate group are used, then the concentration of ionic groups is towards the lower end of the defined band width and preferably amounts to 2 to 25 milliequivalents per 100 g of blocked polyisocyanate; this also applies in the event that

the ionic groups remain a constituent of the deblocked polyisocyanate during deblocking of the blocked isocyanate groups.

Particularly preferred components (b) of the formula I are sulfonate diols of the formula



in which

- $R^1, R^2$  independently, represent hydrogen or methyl,
- $A$  represents a divalent aliphatic  $C_1-C_4$  hydrocarbon group, preferably methylene,
- $X^{\oplus}$  represents an alkali metal cation or an ammonium group and
- $n$  and  $m$  represent an integer from 1 to 20.

Preferred  $X^{\oplus}$  cations comprise potassium, sodium and ammonium ions, wherein the ammonium nitrogen may be substituted with up to 4 organic  $C_1-C_{10}$  groups, wherein a divalent 4 or 5-membered group, optionally containing heteroatoms (such as oxygen, nitrogen, sulfur), which, together with the nitrogen in the  $X^{\oplus}$  group, can form a heterocyclic unit, for example a morpholine or hexahdropyridine ring, may also be present instead of two such substituents.

Preferred components (c) include monohydric and polyhydric, in particular monohydric, dihydric and trihydric polyetheralcohols. Suitable components (c) thus include primarily poly- $C_2-C_6$ , preferably  $C_2-C_3$ , alkylene ethers started on monohydric, dihydric or trihydric alcohols. Polyalkylene ethers (c) may also contain terminal amino or mercapto groups instead of terminal hydroxyl groups.

Blocked polyisocyanates according to the invention preferably contain a concentration of incorporated polyalkylene ether groups, calculated as repeating alkylene oxide groups  $[O\text{-alkylene}]_x$  of 3 to 25 wt.%, with respect to the blocked polyisocyanate (independently of whether the polyalkylene ether groups have been introduced via component (b), (c) or (d)), wherein a concentration of 3 to 15 wt.% is particularly preferred for the purposes of water-/oil-repellent finishing of textiles and a concentration of 10 to 25 wt.% is particularly preferred for the purposes of textile finishing (crease-resistant finishing). The polyalkylene ether groups preferably contain 50 to 100 wt.% of ethylene oxide units and in addition to these preferably exclusively propylene oxide units. Accordingly therefore ethylene oxide polyethers and ethylene oxide/propylene oxide mixed polyethers containing a very high percentage of ethylene oxide units are preferred. Pure ethylene oxide polyethers are preferred. The polyethylene oxide blocks incorporated may have an average molecular weight of 500 to 6000, preferably 500 to 3000.

Possible components (e) for the preparation of blocked polyisocyanates according to the invention include NCO-reactive compounds which differ from (b) and (c), for example polyhydroxyl compounds which contain 2 to 8, preferably 2 or 3, hydroxyl groups per molecule and have an (average) molecular weight of up to 10,000, preferably up to 6000. Suitable compounds are both low molecular weight polyhydroxyl compounds with molecular weights of 62 to 499 and also higher molecular weight polyhydroxyl compounds with average molecular weights of at least 500, preferably of at least 1000.

Low molecular weight polyhydroxyl compounds ("chain extenders") include a wide variety of diols such as, for example,

- (i) alkanediols such as ethylene glycol, propylene glycol-1,3 and propylene glycol-1,2, butanediol-1,4, pentanediol-1,5, dimethylpropanediol-1,3 and hexanediol-1,6,
- (ii) etherdiols which, in the case of polyalkylenetherdiols contain not more than 4 repeating alkyleneoxy groups, such as diethylene glycol, triethylene glycol or 1,4-phenylene-bis-( $\beta$ -hydroxyethylether);
- (iii) esterdiols of the formulae

$\text{HO-(C}_2\text{-C}_6\text{-alkylene)-CO-O-(C}_2\text{-C}_6\text{-alkylene)-OH}$  and

$\text{HO-(C}_2\text{-C}_6\text{-alkylene)-O-CO- R-O-(C}_2\text{-C}_6\text{-alkylene)-OH}$

in which

R represents an alkylene or arylene group with 1 to 10, preferably 2 to 6, carbon atoms,

e.g.  $\delta$ -hydroxybutyl- $\epsilon$ -hydroxycaprate,  $\omega$ -hydroxyhexyl- $\gamma$ -hydroxybutyrate,

$\beta$ -hydroxyethyl adipate, bis( $\beta$ -hydroxyethyl) terephthalate and mono-neopentylglycol  $\alpha$ -methyl- $\alpha$ -hydroxymethyl-propionate ("esterdiol 204").

Polyamines, preferably aliphatic or aromatic diamines may also be used as "chain extenders", for example ethylenediamine, propylenediamine-1,2 and -1,3, 1,4-tetramethylenediamine, 1,6-hexamethylenediamine, N,N'-diisobutyl-1,6-hexamethylenediamine, 1,11-undecamethylenediamine, cyclohexane-1,3- and -1,4-diamine and mixtures of these, 1-amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexane, 2,4- and 2,6-hexahydrotoluenediamine and mixtures of these, perhydro-2,4'- and -4,4'-diaminophenylmethane and their 3,3'-dimethyl derivative and bis-(3-aminopropyl)-methylamine; p-xylylenediamine, bisanthranilates in accordance with DE-OS 20 40 644 and 21 60 590, 3,5- and 2,4-diaminobenzoates in accordance with DE-OS 20 25 900, the ester group-containing diamines described in DE-OS 18 03 635, 20 40 650 and 21 60 589, as well as 3,3'-dichloro-4,4'-diamino-diphenylmethane, toluylenediamine, 4,4'-diaminodiphenylmethane and 4,4'-diaminodiphenyldisulfide.

Diamines in this sense are also considered to be hydrazine, hydrazine hydrate and substituted hydrazines such as e.g. methylhydrazine, N,N'-dimethylhydrazine and its homologues and acid dihydrazides, e.g. carbodihydrazide, oxalic dihydrazide, the dihydrazides of malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid,  $\beta$ -methyladipic acid, sebacic acid, hydracrylic acid and terephthalic acid; semicarbazidoalkylene hydrazides such as e.g.  $\beta$ -semicarbazidopropionic hydrazide (DE-OS 17 70 591), semicarbazidoalkylenecarbazine esters such as e.g. 2-semicarbazidoethylcarbazine ester (DE-OS 19 18 504) or also aminosemicarbazide compounds such as e.g.  $\beta$ -aminoethylsemicarbazido carbonate (DE-OS 19 02 931).

Possible components (e) for the preparation of blocked polyisocyanates according to the invention are also e.g. 3-hydric and 4-hydric alcohols such as glycerine, trimethylolethane, -propane and -hexane as well as pentaerythritol.

Further components (e) are the OH-, SH- and/or NH-terminated polyesters, polycarbonates, polyacetals which are conventionally used in polyurethane chemistry such as, for example, simple polyesterdiols with an average molecular weight below 2000, for example prepared by reacting adipic acid or phthalic acid with excess amounts of alkanediols such as ethylene glycol, tetramethylene glycol or hexamethylene glycol.

It has proven advantageous to choose the starting components for preparing the blocked polyisocyanates according to the invention in such a way that branched products are produced. For the purposes of the present invention, advantageous products are produced when the total functionality of polyisocyanates according to the invention is greater than 2.0, preferably greater than 2.5, in particular 2.8 to 4.0. The expression "total functionality" in the context of the invention means the average number of (blocked) isocyanate groups per molecule. Thus, for example, polyisocyanates (a) with on average more than 2.0, preferably more than 2.5, in particular 2.8 to 4.0 isocyanate groups per molecule can be used, provided compounds with 2 NCO-reactive groups per molecule are used as reaction partners. Since, for the purposes of the invention, it does not matter at all in what way branching sites are produced, isocyanates with 3 or more isocyanate groups, such as those listed above under a), including the trimers, biurets, allophanates and urethanes obtainable from diisocyanates, can be replaced by the equivalent amount of polyfunctional NCO-reactive compounds, such as e.g. triols. A person skilled in the art can select the conditions so that gelling is reliably avoided.

The non-blocked intermediate products which can be used to prepare blocked polyisocyanates according to the invention are prepared by reacting polyisocyanates (a) with components (b), (c) and optionally (d) at the same time or in any sequence at all. A preferred reaction temperature is 50 to 120°C; reaction is generally complete within 1 to 3 hours.

According to the invention, the polyisocyanates produced from (a), (b), (c) and optionally (d) and which contain free isocyanate groups are reacted in a final reaction step with a NCO-blocking agent (d), provided, of course, that the incorporation of ionic groups and the blocking process does not take place simultaneously due to the use of inorganic blocking agents such as alkali metal hydrogen sulfites.

When using inorganic blocking agents such as alkali metal hydrogen sulfites, a preferred embodiment is used so that, apart from the ionic groups being introduced by the blocking agent, attempts are made to obtain additional ionic groups of the type described above in amounts of 2 to 25 meq per 100 g of final product (that is the blocked polyisocyanate according to the invention). Products prepared by this preferred embodiment then have especially advantageous properties when, here again, modification takes place first and is only then followed by the blocking process. For this special case, it has been demonstrated that the properties of the final products are particularly advantageous when the ionic groups are cations of the type described above.

Suitable blocking agents (d) are in particular compounds with preferably a group which is capable of reacting with isocyanate groups and which enter into an addition reaction with organic isocyanates at temperatures greater than 50°C, preferably between 60°C and 100°C. Suitable blocking agents of this type are e.g. secondary or tertiary alcohols such as isopropanol or tert.-butanol, C-H-acid compounds such as e.g. dialkyl malonates, acetylacetone, alkyl acetoacetates, oximes such as formaldoxime, acetaldoxime, methylethyl ketone oxime, cyclohexanone oxime, acetophenone oxime, benzophenone oxime or diethyl glyoxime, lactams such as e.g.  $\epsilon$ -caprolactam,  $\sigma$ -valerolactam,  $\gamma$ -butyrolactam, phenols such as phenol, o-methylphenol, N-alkylamides such as e.g. N-methylacetamide, imides such as phthalimide, imidazole and triazole. Methylethyl ketone oxime,  $\epsilon$ -caprolactam and C-H-acid compounds such as e.g. C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl malonates, in particular diethyl malonate, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl acetoacetates, in particular ethyl acetoacetate, or acetylacetone are preferably used in accordance with the invention.

Blocked polyisocyanates according to the invention are prepared by reacting the unblocked polyisocyanates from the first reaction step(s) with an amount of blocking

agent which preferably corresponds to a ratio by equivalents of NCO groups to NCO-reactive groups (in the blocking agent) of 1 : 0.95 to 1 : 1.15, preferably 1 : 1 to 1 : 1.1. When using blocking agents containing active methylene groups, the use of basic catalysts such as e.g. diazabicyclooctane, triethylamine, alkali metal alcoholates or alkali metal phenolates, such as for example sodium ethylate or sodium phenolate, is advantageous. When using blocking agents with OH or NH groupings, catalysis of the blocking reaction with a metal salt, such as for example dibutyltin dilaurate or tin octoate may be of advantage.

Performance of the last reaction step is extremely easy: in the context of the time and temperature ranges already mentioned, reaction can be continued until all the NCO groups have been consumed.

Although it is often of particular advantage to avoid the use of organic solvents altogether, naturally organic solvents may also be used during the preparation of blocked polyisocyanates according to the invention. In the case of ductile or solid blocked polyisocyanates according to the invention, the use of organic solvents is normal practice.

Preferred organic solvents include, inter alia, ketones such as acetone, methylethyl ketone and cyclohexanone, ethers such as diethyl and dibutyl ether, tetrahydrofuran and dioxan, ethers and/or esters of ethylene glycol and propylene glycol such as ethylene glycol monomethyl and monoethyl ether, ethylene glycol monomethyl and monoethyl ether acetate, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl esters of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-carboxylic acids such as ethyl and butyl acetate, amides such as N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide and N-methylpyrrolidone, sulfolan, N-methylcaprolactam, propylene glycol diacetate, petroleum, aromatic compounds such as benzene, toluene and xylenes. The use of organic solvents which contain NCO-reactive groups such as e.g. methanol, ethanol, n- or isopropanol, during the course of preparing blocked polyisocyanates according to the invention is not recommended. The organic solvents may, if desired, be removed from the blocked polyisocyanates according to the invention, e.g. by distillation.

Blocked polyisocyanates according to the invention are outstandingly suitable for preparing aqueous dispersions. They are also preferably used in this form. The concentration of these aqueous dispersions of blocked polyisocyanates according to the invention may vary between wide limits and is generally 20 to 80, preferably 25 to 50 wt.%. Dispersion of blocked polyisocyanates according to the invention may be achieved by adding the blocked polyisocyanate to water. Mixing is preferably performed with stirring. The dispersion process may be performed in the absence or in the presence of organic, preferably water-miscible, solvents. The solvents mentioned above and in addition those compounds which can act as solvents and contain NCO-reactive groups, such as e.g. alcohols such as methanol, ethanol and n- and iso-propanol, are suitable as such organic solvents.

The use of, preferably water-miscible, organic solvents is particularly preferred when the aqueous dispersion is intended to contain more than 50 wt.% of blocked polyisocyanates according to the invention. Thus, for example after the last reaction step, the blocked polyisocyanate according to the invention can be dissolved in a water-dilutable organic solvent such as isopropanol up to a concentration of blocked polyisocyanate according to the invention of 80 to 95 wt.%, with respect to the sum of the organic solvent and the blocked polyisocyanate according to the invention. The organic solution obtained can then be diluted with water.

The use of organic solvents during dispersion may also often be avoided altogether because the blocked polyisocyanates according to the invention generally spontaneously form dispersions with water.

The temperature during dispersion may generally be 20 to 100, preferably 30 to 80°C. The aqueous dispersions obtained contain blocked polyisocyanates according to the invention as particles with an average diameter  $d_{50}$  of 50 to 500, preferably 100 to 300  $\mu\text{m}$ .

The average particle diameter  $d_{50}$  is the diameter above and below which lie 50 % of the particles. It can be determined via ultracentrifuge measurements (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid. Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782 – 796) or by means of electron microscopy

followed by particle counting (G. Kämpf, H. Schuster, *Angew. Makromolekulare Chemie* 14 (1970), 111 - 129).

Aqueous dispersions which contain blocked polyisocyanates according to the invention as disperse phases can achieve a storage-stability of more than 1 year at room temperature and a storage-stability of more than 12 weeks at 50°C.

Blocked polyisocyanates according to the invention can be used, preferably in the form of their aqueous dispersions, for highly finishing textiles and for providing textiles with a water- and/or oil-repellent finish.

Highly finishing textiles includes, *inter alia*, providing textile materials made of natural or regenerated cellulose (cotton, viscose) with a crease-resistant finish. A crease-resistant finish has the objective of largely preserving the dimensions, shape and smooth appearance of the fabric during normal use, in particular during washing and drying. It is now assumed that the cellulose fibres have to be cross-linked in order to achieve this objective. Since finishing agents become acceptable over the long-term within the textile industry only when they can be applied from an aqueous liquor, only water-soluble or water-dispersible products are suitable for providing a crease-resistant finish. Hitherto, crease-resistant agents which have been used have preferably been methylol-containing compounds such as dimethylolethyleneurea, dimethyolhydroxyethyleneurea or urea/formaldehyde or melamine/formaldehyde condensates. However, since the formaldehyde discussion also includes those products which release formaldehyde in only very small amounts, crease-resistant agents which contain no methylol groups at all are required.

Attempts have also been made to bring about the cross-linking of cellulose fibres required for crease-resistance by using polycarboxylic acids in the presence of catalysts (cf. e.g. EP-A 354 648). However, the breaking strength and resistance to abrasion of cellulose fibres finished using this process are severely impaired.

The use of unblocked or blocked polyisocyanates as crease-resistant agents has also been discussed previously (Textilveredelung 2 (1967), no. 7, 441 et seq.; Textilveredelung 13 (1978), no. 11, 454 – 457; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., vol. 21, no. 1 (1982), 4 – 11). The improvement in crease-resistance, however, particularly with regard to the dry crease angle, shrinkage on washing and self-smoothing properties, still leaves a lot to be desired.

It has been shown that blocked polyisocyanates according to the invention do not have the disadvantages of the prior art, or only to a small extent, and the crease-resistance greatly exceeds that of the prior art.

Blocked polyisocyanates according to the invention are mostly added to aqueous impregnation liquors. Application of the liquor may take place in a manner which is conventional in the textile industry, by padding, slop-padding, spraying or foam-application. The concentration of blocked polyisocyanates according to the invention may vary between wide limits; it is governed in particular by the method of application. With respect to the textiles being finished, the crease-resistant agent is generally added to the impregnation liquor in amounts of 0.5 to 5 wt.%. The pH of the liquor is generally adjusted to 4 to 7, preferably 5 to 6. Obviously, the liquor may also contain other additives apart from the blocked polyisocyanates according to the invention, such as antistatic agents, softeners, slip-resistant agents, water-repellent agents such as polysiloxanes and the like.

Drying textiles treated with the impregnation liquor is expediently performed at 80 to 110°C; further heating to 130 to 200°C for 30 sec to 6 min is then recommended so that the blocked isocyanate groups can react and then the actual crease-resistance can be developed.

Blocked polyisocyanates according to the invention are not only self-dispersible in water, due to their hydrophilic character, but they can also act as emulsifiers for hydrophobic substances. This property means that they can be used as textile finishing agents, in combination with water- and oil-repelling products, which means that textiles fibres can

be provided with a water- and oil-repellent finish (that is they will repel water, soil and oil).

Consumers of textile materials which are used as furniture coverings or as fabric floor coverings expect beneficial properties with regard to their mechanical wear and tear, that is their static and dynamic stress-resistance, and a lack of susceptibility towards water, oil and/or dirt.

A big problem with regard to textiles with a three-dimensional structure which have a surface structure due to the presence of loops or loops that have been cut open (= velours) and are subjected to heavy wear during use is how to keep them clean over the long-term.

For this purpose, stains which are inevitably produced must be easily removable in such a way that no residues, or only very slight residues, remain on the material and that these do not impair the visual appearance, or only to an insignificant extent.

Soiling substances may be, for example, of the following composition and consistency: oily and oil-containing substances, liquid, aqueous coloured substances, inorganic dry pigment-like substances (dust from the street), aqueous suspensions of same and mixtures of the substances mentioned.

The principle of a protective finish comprises making the textiles water-repellent and oil-repellent by using a finishing agent which prevents penetration of liquid stains. Dry soiling does not adhere to the fibres and can be readily removed, e.g. with a vacuum cleaner.

An important class of this type of water- and/or oil-repellent agent for finishing textiles is the group of highly fluorinated organic compounds (mostly fluorocarbon resins). It has now been shown, surprisingly, that agents containing such fluorinated water-/oil-repellent agents and blocked polyisocyanates according to the invention provide the textiles finished with these agents with a desirable combination of outstanding properties, to be precise

- i) a water-/oil-repellent finish with a high resistance to repeated washing and cleaning,
- ii) greatly improved dry dirt repellence and
- iii) easier stain removal during washing ("soil release") and improved protection against "wash-greying" ("soil redeposition"), that is against the settling out of dirt from the wash liquor onto the textile.

The expression water-/oil-repellent finishing in the context of the invention comprises finishing with the blocked polyisocyanates according to the invention and fluorinated compounds, no matter which of the properties (i) to (iii) is being considered at the time.

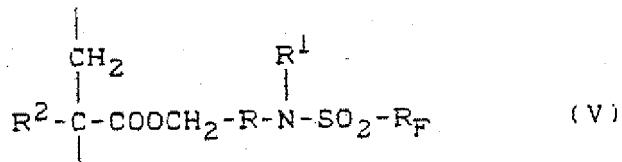
Preferred fluorinated organic compounds for providing a water-/oil-repellent finish generally have fluorine contents of 0.2 to 65, preferably 1 to 35 wt.%, wherein the fluorine is bonded in perfluoro-C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl groups which contain, in addition to fluorine atoms, at most 1 hydrogen or chlorine atom per 2 carbon atoms; the perfluoroalkyl chain may be interrupted by oxygen atoms. The perfluoroalkyl groups may be constituents of monomeric or polymeric compounds which are generally insoluble in water. Examples of these types of compounds comprise polyacrylates which contain perfluoroalkyl groups (cf. e.g. DE-AS1 595 017 and 1 595 018, DE-OS 2 939 549, DE-AS 2 134 978, 2 660 200, 1 106 960 and 1 745 089), urethanes and polyurethanes which contain perfluoroalkyl groups (cf. e.g. DE-OS 1 468 295, DE-AS 1 794 356, DE-PS 2 702 305, DE-AS 1 795 261, DE-OS 1 956 198), esters of aromatic and aliphatic di- and polycarboxylic acids which contain perfluoroalkyl groups (cf. e.g. DE-OS 3 002 369, EP-A 19 732, DE-OS 3 119 071 and 2 015 332). Preferred fluorinated organic compounds are (mostly commercially available) perfluoroalkyl polymers from the set of perfluoroalkyl group-containing styrene, vinyl, vinylidene, acrylic, methacrylic and  $\alpha$ -chloroacrylic polymers. Examples of these products are homopolymers and copolymers of the following compounds:

$C_5F_{11}CH_2O_2CC(CH_3)=CH_2$   
 $C_7F_{15}CH_2O_2CC(CH_3)=CH_2$   
 $C_9F_{19}CH_2O_2CCH=CH_2$   
 $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)C_2H_4O_2CC(CH_3)=CH_2$

$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_2H_4O_2CCH=CH_2$   
 $C_8F_{17}CON(C_2H_5)C_2H_4O_2CC(CH_3)=CH_2$   
 $C_8F_{17}C_2H_4O_2CC(CH_3)=CH_2$   
 $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)COC(CH_3)=CH_2$   
 $C_8F_{17}C_2H_4O_2CCH=CHCO_2C_2H_4C_8H_{17}$   
 $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_7)C_2H_4OCOCH=CH_2$   
 $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_{11}H_{22}OCOCH=CH_2$   
 $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_{10}H_{20}OCOCH=CH_2$   
 $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_{11}H_{22}OCOC(CH_3)=CH_2$   
 $C_5F_{11}CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$   
 $C_7F_{15}CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$   
 $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)C_2H_4COOCH=CH_2$   
 $C_7F_{15}C_3H_6COOCH=CH_2$   
 $C_4F_9COOCH_2CH=CH_2$   
 $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)COCH=CH_2$   
 $C_7F_{15}CH_2OCCH=CHCO_2CH_2C_7F_{15}$   
 $C_3F_7CH_2O_2OCF=CH_2$   
 $C_3F_7CH_2O_2CCF=CF_2$   
 $(C_3F_7)_3CCH_2O_2CCH=CH_2$   
 $C_8F_{17}(CH_2)_3O_2CCH=CH_2$   
 $C_8F_{17}COCH_2CH_2CH_2O_2CCH=CH_2$   
 $C_8F_{17}(CH_2)_{11}O_2CC(CH_3)=CH_2$   
 $C_8F_{17}SO_2CH_2CH_2O_2CCH=CH_2$   
 $C_8F_{17}SOCH_2CH_2O_2CCH=CH_2$   
 $C_8F_{17}CON(C_2H_5)(CH_2)_2O_2CC(CH_3)=CH_2$   
 $C_{12}F_{25}SO_2NH(CH_2)_{11}O_2CC(CH_3)=CH_2$   
 $C_{12}F_{25}SO_2C_6H_4CH=CH_2$

N-butylperfluoroctanesulfonamidoethyl methacrylate  
 N-ethylperfluoroctanesulfonamidoethyl methacrylate  
 N-methylperfluorobutanesulfonamidoethyl acrylate  
 N-ethylperfluoroctanesulfonamidoethyl  $\alpha$ -chloroacrylate  
 1,1-dihydroperfluorohexyl acrylate  
 1,1-dihydroperfluorodecyl methacrylate  
 1,1-dihydroperfluoroctyl  $\omega$ -chloroacrylate  
 3-(perfluoroctyl)propyl acrylate  
 2-(perfluoroheptyl)ethyl methacrylate  
 11-(perfluoroctyl)undecyl acrylate and  
 3-(Perfluoroctyl)propyl acrylate

Preferred fluorinated organic compounds are e.g. homopolymers and copolymers with repeating units of the formula



in which

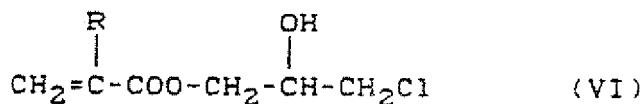
- R represents a C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkylene group
- R<sub>F</sub> represents a perfluoro-C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl group
- R<sup>1</sup> represents a C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl group and
- R<sup>2</sup> represents hydrogen or methyl.

Copolymers with repeating units of the formula V may contain other copolymerised monomers, e.g. styrene, vinyl acetate and/or vinyl chloride. These types of homopolymers and copolymers are described, for example, in US-PS 28 03 615.

Further preferred fluorinated organic compounds are e.g. copolymers of fluoroalkyl (meth)acrylates and N-methylol (meth)acrylamide. These types of copolymers are described, for example, in DE-AS 14 19 505.

Further preferred fluorinated organic compounds are e.g. copolymers of perfluoroalkyl group-containing monomers, hydroxyl group-containing monomers such as e.g. hydroxyethyl (meth)acrylate or hydroxypropyl (meth)acrylate and optionally other polymerisable ethylenically unsaturated monomers. These types of copolymers are described, for example, in DE-AS 15 95 017.

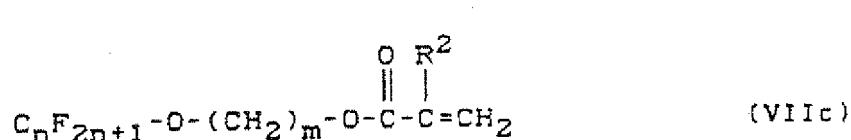
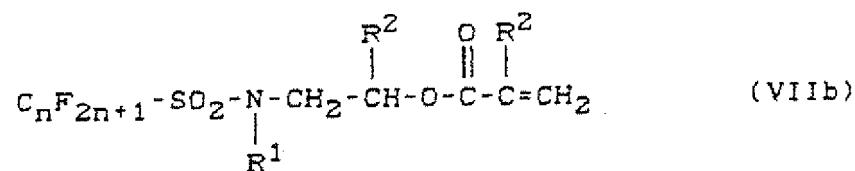
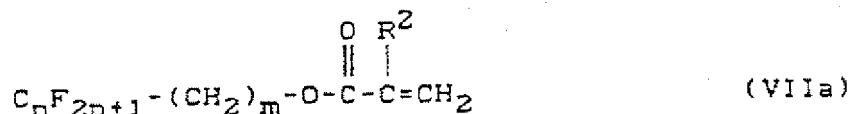
Further preferred fluorinated organic compounds are e.g. copolymers of fluoroalkyl group-containing monomers, compounds of the formula



in which R represents hydrogen or methyl, and optionally other polymerisable ethylenically unsaturated monomers such as e.g. (meth)acrylic acid and the alkyl esters thereof (such as stearyl (meth)acrylate). These types of copolymers are described, for example, in DE-OS 29 39 549.

Further preferred fluorinated organic compounds are e.g. perfluoroalkyl group-containing reactive homo- and copolymers which contain hydroxyl groups or C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkoxy groups as reactive groups. These types of homo- and copolymers are described, for example, in EP-A 196 309.

Particularly preferred fluorinated organic compounds are homo- and copolymers of compounds of the formulae



in which

- R<sup>1</sup> represents a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, preferably C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyl group,
- R<sup>2</sup> represents hydrogen or methyl,
- m is an integer from 1 to 4, preferably 2, and
- n is an integer from 4 to 12, preferably 6 to 8.

Particularly suitable perfluoroalkyl group-free monomers are for their part compounds of the formula

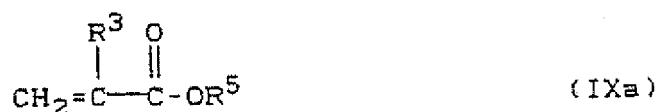


in which

$\text{R}^3$  represents hydrogen, methyl or fluorine, preferably hydrogen or methyl,  
and  
 $\text{R}^4$  represents a  $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ -, preferably  $\text{C}_{12}\text{-C}_{22}$ -alkyl or -alkylene group.

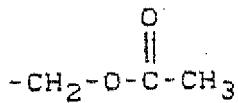
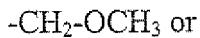
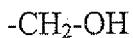
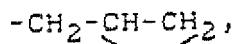
Examples of such polymerisable monomers VIII comprise, for example, acrylates and methacrylates of behenyl alcohol, stearyl alcohol, oleyl alcohol, nonyl and octyl alcohol including isomeric mixtures of such alcohols.

Particularly suitable perfluoroalkyl group-free monomers are for their part compounds of the formulae



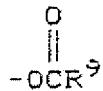
in which

$\text{R}^3$  represents hydrogen, methyl or fluorine,  
 $\text{R}^5$  represents a  $\text{C}_1\text{-C}_7$ -alkyl group,  
 $\text{R}^6$  represents a  $\text{C}_1\text{-C}_7$ -alkyl group,



$\text{R}^7$  represents H,  $\text{CH}_3$ , F or Cl,

$\text{R}^8$  represents Cl, F,  $\text{OR}^1$ , phenyl,



or CN and

$\text{R}^9$  represents a  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl group.

Particularly preferred monomers (IX) are vinyl esters such as vinyl acetate and vinyl propionate as well as acrylates and methacrylates of  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alcohols.

Particularly preferred copolymers of this type contain copolymerised units of the different monomers in the following ratios by weight:

perfluoroalkyl monomers of the formula (VII) 15 to 70, preferably 25 to 60 wt.%,

monomers of the formula (VIII) 5 to 50, preferably 10 to 45 wt.%,

monomers of the formula (IX) 15 to 65, preferably 20 to 55 wt.%.

These types of homo- and copolymers and processes for their preparation are described, for example, in DE-OS 39 35 859 and 40 12 630.

For the purpose of finishing textiles, the fluorinated organic compounds and the blocked polyisocyanates according to the invention can be used in a ratio by weight of 12:1 to 1:1, preferably 6:1 to 2:1 (each with respect to solids).

The water-/oil-resistant finishing process which is wash- and cleaning-resistant mentioned above under (i) is of particular importance for outer clothing, awnings and textiles of a general type.

The improved dry soil repellent property mentioned under (ii) is particularly important for carpets. According to a preferred embodiment, particularly advantageous soil-repellent properties are obtained when a mixture of

- A) 50 to 80 parts by wt. of an aqueous colloidal suspension of organosilsesquioxanes comprising units of the formula  $RSiO_{3/2}$  ( $R$  = optionally substituted alkyl or aryl groups with up to 7 carbon atoms) and/or cocondensates of hydrolysates of tetraalkoxysilanes with organotrialkoxysilanes with  $RSiO_{3/2}$  or  $SiO_2$  units in the form of a sol and
- B) 20 to 50 parts by wt. of an aqueous dispersion which for its part contains 5 to 65 wt.% of a fluorine group-containing polymer with a fluorine content of 0.2 to 40 wt.%

is used as the fluorinated organic component.

Organosilsesquioxanes such as those described e.g. in DE-AS 1 594 985 or in DE-OS 3 004 824 can be used as component A). These are prepared e.g. by adding silanes of the formula  $R-Si(OR')_3$ , alone or together with silanes  $Si(OR')_4$ , in which  $R$  may be a substituted or non-substituted hydrocarbon group with 1 to 7 carbon atoms and the substituents may be halogen atoms or amino, mercapto or epoxy groups, and up to 95 % of the groups are methyl groups and  $R'$  is an alkyl group with 1 to 4 carbon atoms, to a mixture of water, a buffer substance, a surface active agent and optionally an organic solvent under agitation and under acidic or basic conditions.

Mixed polymers of the silsesquioxanes are produced due to simultaneous hydrolysis of the silanes, wherein the units may be present in block form or randomly distributed. The preferred amount of added silane of the formula  $Si(OR')_4$  is 2 to 50, preferably 3 to 20 wt.%, with respect to the total amount of silanes used.

These types of mixtures of A and B for textile finishing are described, for example, in DE-OS 33 07 420. Obviously the ratio by weight of fluorinated organic compound to blocked polyisocyanates according to the invention of 12:1 to 1:1, preferably 6:1 to 2:1, recommended above, also applies here.

The soil release and increased protection against soil redeposition mentioned under (iii) is especially important for table linen, but also for work clothes.

Blocked polyisocyanates according to the invention are applied in combination with water- and oil-repellent fluorocarbon resins, as mentioned above, preferably in the form of an aqueous dispersion.

Obviously other conventional textile auxiliary substances may also be added to the finishing liquors for water-repellent and oil-repellent finishes (see Chwala/Anger, "Handbuch der Textilhilfsmittel", Verlag Chemie, Weinheim, 1977 and Rath, "Lehrbuch der Textilchemie", Springer-Verlag, Heidelberg, 1963), such as, for example

- crease-resistant and softening agents, optionally with the relevant catalysts,
- flame retardants,
- dressings
- water-repellent agents based on
  - d) paraffin/metal salt (in particular a zirconium salt) emulsions,
  - β) fatty acid/melamine/formaldehyde condensate/paraffin mixtures,
  - x) polydimethylsiloxane and hydrogenmethylsiloxane emulsions.

Addition of these textile auxiliary substances normally takes place when preparing the finishing liquors, but addition as a constituent of the polyisocyanates being used in accordance with the invention or within the context of preparing the fluorinated organic compounds is also possible.

The textile substrates may be present in any form, e.g. as filaments, fibres, yarns, non-wovens, woven fabrics, or various types of knitted fabrics.

The fluorinated organic compounds are generally applied in such a way that the application of solid achieved is 0.5 to 35 g per kg of finished textile goods. In the case of synthetic fibres with individual titres greater than 1.2 dtex per filament, the application is preferably 0.5 to 25 g/kg, in the case of synthetic fibres with titres of less than 1.2 dtex per filament (microfibres) and cellulose fibres and also keratin fibres and mixtures of these fibres with each other the rate of application is preferably 10 to 35 g/kg.

Application may be performed in a manner which is conventional in the textile industry, by slop-padding, padding, spraying, foam application or an extraction process. These processes are familiar to a person skilled in the art and are described in the literature and therefore require no further explanation. The dispersion of suitable fluorinated organic compounds is designed on an aqueous basis, but may also contain small amounts of organic solvent to improve the stability of the dispersion or for production-relevant technical reasons.

Heating the articles is required for cross-linking purposes, wherein the water is first evaporated and then the cross-linking reaction takes place. In general, curing occurs in the temperature range 80 to 180, preferably 100 to 150°C. High-quality textile materials with a water-repellent and oil-repellent finish with exceptional wash and (chemical) cleaning resistance are obtained in this way. They have surprisingly outstanding non-resoiling properties and a greatly improved soil release properties.

The percentage data in the following examples are, unless stated differently, percentages by weight and refer to the proportion of solids in the process products.

## Examples

### Starting products:

#### Polyether 1

Monofunctional ethylene oxide/propylene oxide polyether started on n-butanol, with a molecular weight of 2150. Concentration of ethylene oxide units 80 %.

#### Polyether 2

Monofunctional ethylene oxide polyether started on 3-ethyl-3-hydroxymethyloxetan, with a molecular weight of 1210.

#### Polyether 3

Bifunctional propylene oxide/ethylene oxide polyether started on propylene glycol, with a molecular weight of 2000 (with 25 % ethylene oxide units incorporated).

#### Polyether 4

Bifunctional propylene oxide/ethylene oxide polyether started on propylene glycol, with a molecular weight of 4000 (with 20 % ethylene oxide units incorporated).

#### Polyether 5

Bifunctional propylene oxide polyether started on propylene glycol, with a molecular weight of 1000.

#### Polyether 6

Polyethylene glycol with a molecular weight of 3400.

Polyether 7

Polyethylene glycol with a molecular weight of 6000.

Polyol 8

Glycerine monostearate.

Polyether 9

Bifunctional propylene oxide polyether started on propylene glycol, with a molecular weight of 2000.

All the polyols used were dewatered azeotropically.

Polyisocyanate 1

Prepared by reacting trimethylolpropane with excess toluylene diisocyanate (mixture of 2,4- and 2,6-isomers in the ratio by wt. 80:20), distilling off the excess monomers and dissolving the reaction product in ethyl acetate. NCO content: 12.8 %, solids content: 75 %.

Polyisocyanate 2

Biuret polyisocyanate based on 1,6-diisocyanatohexane which consists substantially of N,N',N"-tris-(6-isocyanohexyl)-biuret and its higher homologues, with a NCO content of 21.0 %, a concentration of monomeric 1,6-diisocyanatohexane of less than 0.5 %, a viscosity at 28°C of 8500 mPa.s and an average NCO functionality of about 3.3.

### Polyisocyanate 3

An isocyanate group-containing polyisocyanate prepared by trimerisation of some of the isocyanate groups in 1,6-diisocyanatohexane, which consists substantially of tris-(6-isocyanatoethyl)-isocyanurate and its higher homologues with a NCO content of 21.6 %, a concentration of monomeric diisocyanate of less than 0.3 %, a viscosity at 28°C of 1700 mPa.s and an average NCO functionality of about 3.3.

### Sulfonatediol

The propoxylated adduct of but-2-ene-1,4-diol and sodium hydrogen sulfite, with a molecular weight of 425, 70 % strength dissolved in toluene.

### Example 1

211.2 g of polyisocyanate 1 are initially introduced at room temperature and 64.3 g of polyether 1 are added thereto.

28.3 g of butanoxime are then added dropwise over the course of one hour at a room temperature of 22 – 42°C. Then

4.3 mg of methyl p-toluenesulfonate(dissolved in 10 ml of ethyl acetate) and 9.1 g of sulfonatediol are added at 60°C. After stirring for 30 minutes at this temperature, 42.4 g of butanonoxime are added dropwise over the course of 60 minutes. After 5 minutes, according to the IR spectrum, the prepolymer is NCO-negative. The mixture is now dispersed rapidly (3 – 5 minutes) at 60 – 65°C using 760 ml of deionised water. The solvent (toluene, ethyl acetate) is distilled off under vacuum.

A finely divided dispersion with the following data is obtained:

sulfonate:	0.4 % = 5 meq/100 g of final product
ethylene oxide:	18.0 %
solids:	30.0 %
pH:	6-7

Example 2

255.2 g of polyisocyanate 1 are mixed with  
35.7 g of polyether 1 and 37 ml of ethyl acetate at room temperature and stirred for 1 hour  
at 80°C. After cooling to 60°C,  
10 mg of methyl p-toluenesulfonate and  
11.4 g of sulfonatediol are added in sequence. After 30 minutes at 60°C,  
64.9 g of butanonoxime are added dropwise at 60 – 70°C over the course of about 30  
minutes, stirring is continued for 10 minutes at 70°C and the mixture is then dispersed  
with 700 ml of deionised water. After distilling off the organic solvent , a finely divided  
stable dispersion is obtained.

Data:

sulfonate:	0.5 % = 6.25 meq/100 g of final product
solids:	30.0 %
pH:	6-7

Example 3

The same method was used as in example 2, but using the following amounts:

261.6 g of polyisocyanate 1  
28.6 g of polyether 1  
9.1 g of sulfonatediol  
68.8 g of butanonoxime  
10 mg of methyl p-toluenesulfonate  
700 ml of deionised water

Data:

sulfonate:	0.4 % = 5 meq/100 g of final product
ethylene oxide:	9.0 %
solids:	30.0 %
pH:	6-7

Example 4

129 g of polyisocyanate 2

20 g of polyether 1 and

6.4 g of sulfonatediol are initially introduced at room temperature and stirred for 1 hour at 95°C. During the cooling phase, the reaction is catalysed at 90°C with 1 drop of tin(II) octoate. The mixture is reacted with

56.5 g of butanonoxime for about 30 minutes at 70°C, stirring is continued for 10 minutes, then the mixture is dispersed with

490 ml of deionised water and stirring is continued for another 1 hour. A finely divided dispersion is obtained.

Data:

sulfonate: 0.4 % = 5 meq/100 g of final product

ethylene oxide: 8.0 %

solids: 30.0 %

pH: 6-7

Example 5

178 g of polyisocyanate 3

35.7 g of polyether 1 and

9.1 g of sulfonatediol are initially introduced at room temperature and stirred for 1 hour at 95°C. During the cooling phase, the reaction is catalysed at 90°C with 1 drop of tin(II) octoate. The mixture is reacted with

79.2 g of butanonoxime for about 30 minutes at 70°C, stirring is continued for 10 minutes, then the mixture is dispersed with

700 ml of deionised water and stirring is continued for another 1 hour. A finely divided dispersion is obtained.

Data:

sulfonate: 0.4 % = 5 meq/100 g of final product

ethylene oxide: 10.0 %

solids: 30.0 %

pH: 6-7

Example 6

253.3 g of polyisocyanate 1 are mixed with 39.8 g of polyether 2 and 37 ml of ethyl acetate at room temperature and stirred for 1 hour at 80°C. After cooling to 60°C, 10.0 g of methyl p-toluenesulfonate and 6.9 g of sulfonatediol are added in sequence. After 30 minutes at 60°C, 65.4 g of butanonoxime are added dropwise at 60-70°C over the course of 30 minutes, then stirring is continued at 70°C for 10 minutes and the mixture is dispersed with 1100 ml of deionised water. After distilling off the organic solvent, a stable dispersion is obtained.

Data:

sulfonate:	0.3 % = 3.75 meq/100 g of final product
solids:	27.0 %
pH:	6-7

Example 7

241.1 g of polyisocyanate 1 are mixed with 53.6 g of polyether 1 and 44 ml of ethyl acetate at room temperature and stirred for 1 hour at 80°C. After cooling to 70°C, 4.8 g of dimethylolpropionic acid are added. After 45 minutes at 70°C, 3.44 g of triethylamine are added and 57.4 g of butanonoxime are added dropwise at 70°C over the course of about 15 minutes, then stirring is continued for 5 minutes at 70°C and the mixture is dispersed with 700 ml of deionised water. After distilling off the organic solvent, a stable dispersion is obtained.

Data:

carboxylate:	0.5 % = 11.4 meq/100 g of final product
ethylene oxide:	15.0 %

solids:	30.0 %
pH:	6-7

Example 8

176.1 g of polyisocyanate 2 are mixed with  
 42.9 g of polyether 1 and  
 4.8 g of dimethylolpropionic acid at room temperature and stirred for 1 hour at 80°C.  
 After cooling to 90°C (sic), 1 drop of tin(II) octoate is added. After cooling to 65°C,  
 3.44 g of triethylamine are added and  
 72.8 g of butanonoxime are added dropwise at 70°C over the course of about 30 minutes,  
 then stirring is continued for 5 minutes at 70°C and the mixture is dispersed with  
 700 ml of deionised water. A finely divided stable dispersion is obtained.

Data:

carboxylate:	0.5 % = 11.4 meq/100 g of final product
ethylene oxide:	12.0 %
solids:	30.0 %
pH:	6-7

Example 9

176 g of polyisocyanate 2 are mixed with  
 43 g of polyether 1 at room temperature and stirred for 1 hour at 100°C. After cooling to  
 70°C,  
 2.4 g of N-methyldiethanolamine are added and after 1 hour  
 76.1 g of butanonoxime are added dropwise at 70°C over the course of 30 minutes, then  
 stirring is continued for 15 minutes at 70°C and then  
 20 ml of 1N perchloric acid in  
 80 g of water are added. After 10 minutes, the mixture is dispersed with  
 600 ml of deionised water. A finely divided stable dispersion is obtained.

Data:

$N^\oplus$ :	9.4 meq/100 g of final product
--------------	--------------------------------

ethylene oxide:	11.6 %
solids:	30.0 %
pH:	3.9

#### Example 10

The same method as described in example 9 was used, but after reaction with the butanonoxime, reaction was performed with 2.3 g (18 mmol) of dimethyl sulfate. After a reaction time of 1 hour at 65°C, the mixture is dispersed with 700 g of water. The product, prepared solvent-free, is a storage-stable, finely divided dispersion.

Data:

N <sup>⊕</sup> :	8.4 meq/100 g of final product
ethylene oxide:	11.4 %
solids:	30.0 %
pH:	5.2

#### Example 11

Example 10 is repeated, but instead of dimethyl sulfate, 2 g of benzyl chloride is used. The stable end product has a slightly larger particle size. The N<sup>⊕</sup> content is now 7.3 mg/100 g of final product, with otherwise identical data.

#### Comparison example 1

The same amounts as given in example 2 are used, but the following procedure is used: polyisocyanate 1 is heated to 50°C and blocked with butanonoxime over the course of 30 minutes, wherein the temperature rises to 67°C. After cooling to 60°C, polyether 1, methyl p-toluenesulfonate and sulfonatediol are added. After stirring for 2 hours at 70°C, NCO can no longer be detected on the IR spectrum. Then the mixture is dispersed with

deionised water. After distilling off the organic solvent, a coarse, immediately sedimenting suspension which also contains pea-sized particles is obtained:

Data (theoretical):

sulfonate:	0.5 % = 6.25 meq/100 g of final product
ethylene oxide:	10.0 %
pH:	6-7 (serum)

The material is completely unsuitable for use according to the invention. Due to its importance, this comparison example was repeated the following day by a different person. The results were identical (poor). The comparison example showed quite clearly that only the sequence of process steps according to the invention produces storage-stable dispersions.

### Comparison example 2

Example 8 in DE-OS 2 456 469 was repeated. A finely divided dispersion was obtained.

Data:

sulfonate:	2.1 % = 26.3 meq/100 g of final product
solids:	33.0 %
pH:	7-8

### Example 12

200 g (0.09 mol) of polyether 1 and 13.1 g (0.1 mol) of hydroxyethylmorpholine are added to 300 g (1.57 mol) of polyisocyanate 3 at room temperature. The mixture is heated to 105°C with stirring and held at this temperature for 2 hours. After cooling to 60°C, the NCO content is determined (theor. 11.3 % / found 11.0 %) and then 10 g of dimethyl sulfate are added thereto. After 30 minutes at 60°C, 394 g (1.474 mol) of aqueous 39 % strength sodium hydrogen sulfite solution are added, the mixture is stirred for 10 minutes and is then dispersed with 1315 ml of deionised water over the course of about 5 minutes. The dispersion obtained in this way is stirred for a further 7 hours at 40°C and then degassed at room temperature. A finely divided dispersion with a solids content of 30 %,

a pH of 5.9 and a concentration of 15.6 meq/100 g of final product of quaternary nitrogen is obtained.

Example 13

200 g (0.09 mol) of polyether 1 and 14.3 g (0.1 mol) of hydroxypropylmorpholine are added to 300 g (1.57 mol) of polyisocyanate 3 at room temperature. The mixture is heated to 105°C with stirring and held at this temperature for 2 hours. After cooling to 60°C, the NCO content is determined (theor. 11.1 % / found 10.8 %) and then 10 g of dimethyl sulfate are added thereto. After 30 minutes at 60°C, 397.3 g (1.490 mol) of aqueous 39 % strength sodium hydrogen sulfite solution are added, the mixture is stirred for 10 minutes and is then dispersed with 1318 ml of deionised water over the course of about 5 minutes. The dispersion obtained in this way is stirred for a further 7 hours at 40°C and then degassed at room temperature. A finely divided dispersion with a solids content of 30 %, a pH of 5.9 and a concentration of 15.55 meq/100 g of final product of quaternary nitrogen is obtained.

Example 14

Example 12 is repeated, but only 6.6 g of oxyethylmorpholine and 5 g of dimethyl sulfate are used. After the addition of 410 g of 39 % strength aqueous sodium bisulfite solution and 1305 g of water, the desired product is obtained. It now contains 7.9 meq of quaternary nitrogen per 100 g of final product with a solids content of 30 %.

Example 15

Example 13 is repeated, but only 7.1 g of oxypropylmorpholine and 5 g of dimethyl sulfate are used. After the addition of 411 g of 39 % strength aqueous sodium bisulfite solution and 1306 g of water, the desired product is obtained. It now contains 7.9 meq of quaternary nitrogen per 100 g of final product with a solids content of 30 %

Example 16

150 g (0.07 mol) of polyether 1 and 50 g (0.025 mol) of polyether 9 are added to 300 g (1.51 mol) of polyisocyanate 3 at room temperature. The mixture is heated to 105°C with stirring and held at this temperature for 2 hours. After cooling to 60°C, the NCO content is determined (theor. 12.0 % / found 11.6 %). At 60°C, 373.0 g (1.434 mol) of 40 % strength aqueous sodium hydrogen sulfite solution is added to the prepolymer obtained, the mixture is stirred for 10 minutes and then dispersed with 1290 ml of deionised water over the course of about 5 minutes. The dispersion obtained in this way is stirred for a further 7 hours at 40°C and then degassed at room temperature. A finely divided dispersion with a solids content of 30 % and a pH of 6 is obtained.

Example 17

The same procedure as described in example 16 is used, but the mixture is catalysed with 1 drop of dibutyltin dilaurate (NCO content found 11.2 %). A finely divided storage-stable dispersion with a 30 % solids content and a pH of 6 is also obtained.

Examples 18 – 23

Examples 18 – 23 are performed in the same way as described in example 16. Polyethers 3 – 8 (50 g of each) are used instead of polyether 9.

Example	Polyether	% NCO calc.	% NCO found	pH	Comment
18	3	12.0	11.7	6	fine/stable
19	4	12.2	12.2	6	fine/stable
20	5	11.6	11.2	6	fine/stable
21	6	12.2	12.1	6	fine/stable
22	7	12.3	11.8	6	fine/stable
23	8	11.0	10.4	6	fine/stable

Example 24

200 g (0.093 mol) of polyether 1 are added to 300 g (1.51 mol) of polyisocyanate 3 at room temperature. The mixture is heated to 105°C with stirring and held at this temperature for 2 hours. After cooling to 60°C, the NCO content is determined (theor. 12.0 % / found 11.9 %). At 60°C, 295.5 g (1.138 mol) of 40 % strength aqueous sodium hydrogen sulfite solution are added, the mixture is stirred for 10 minutes and is then dispersed with 1265 ml of deionised water over the course of about 5 minutes. The dispersion obtained in this way is stirred for a further 7 hours at 40°C and then degassed at room temperature. A finely divided dispersion with a solids content of 30 % and a pH of 6 is obtained.

Examples 25 – 27

The same procedure is used as described in example 24, but different amounts of polyether 1 are used.

Example	g polyether 1	% NCO (calc.)	% NCO (found)	pH
25	100	15.3	15.1	5.7
26	150	13.7	13.4	5.9
27	300	9.6	9.4	6.0

Example 28

200 g (0.093 mol) of polyether 1 are added to 300 g (1.51 mol) of polyisocyanate 3 at room temperature. The mixture is heated to 105°C with stirring and held at this temperature for 2 hours. After cooling to 60°C, the NCO content is determined (theor. 12.0 % / found 11.9 %). The prepolymer is dispersed in a solution of 287.5 g (1.106 mol) of 40 % strength aqueous sodium hydrogen sulfite solution and 1233 ml of deionised water with vigorous stirring. After stirring for a further 12 hours at 40°C and then degassing at room temperature, a finely divided, low viscosity dispersion with a solids content of 30 % and a pH of 5.9 is obtained.

Example 29

75 g (0.035 mol) of polyether 1 are added to 300 g (1.51 mol) of polyisocyanate 2 at room temperature and heated to 100°C. After stirring for 1 hour at this temperature, 45 g (0.5 mol) of glycol monoethyl ether are added slowly and dropwise. Then the mixture is stirred for 1 hour at 90 – 100°C and then the NCO content is determined (calc. 9.8 / found 9.7). After cooling to 50°C, 520 g (1.0 mol) of 20 % strength aqueous sodium hydrogen sulfite solution are added, the mixture is stirred for 1 hour at about 40°C and dispersed with 807 ml of deionised water. After stirring for 5 hours at room temperature, a stable dispersion with a 30 % solids content and a pH of 5.3 is obtained.

Example 30

The same procedure as described in example 29 is used, but the following amounts are used:

300 g (1.51 mol) polyisocyanate 2

150 g (0.07 mol) polyether 1

21.4 g (0.24 mol) glycol monoethyl ether

613.8 g (1.18 mol) 20 % strength aqueous sodium hydrogen sulfite solution and 889 ml deionised water.

A finely divided dispersion with a solids content of 30 % and a pH of 6 is obtained.

Prepolymer 31

800 g (0.372 mol) of polyether 1 are added to 1200 g (2.380 mol) of polyisocyanate 3 at room temperature with stirring and heated to 100°C. After a reaction time of 1 hour at 100 – 105°C, the NCO content is determined (found 12.2 % / theoretical 12.5 %).

Example 32

450 g of prepolymer 31 are dispersed rapidly (about 2 min) at 40°C using 1118 ml of deionised water with efficient stirring. After 15 minutes, 293.2 g (1.043 mol) of a 37 % strength aqueous sodium hydrogen sulfite solution, that is 80 % of the theoretically required amount, are added to the dispersion. The reaction mixture is stirred for a further 20 hours at 40°C. A finely divided, storage-stable dispersion with the following data was obtained: 14.9 % sulfonate groups; 26.5 % incorporated ethylene oxide groups; 30 % solids content; pH 6.7.

Example 33

The same procedure as described in example 32 was followed, but the following amounts were used:

450 g prepolymer 31

1084 ml deionised water

146.6 g (0.522 mol) 37 % strength aqueous sodium hydrogen sulfite solution (i.e. 40 % of the theoretically required amount).

As in example 32, a finely divided dispersion with the following data was obtained:

8.2 % sulfonate groups, 29.0 % incorporated ethylene oxide groups; 30 % solids content; pH 7.7.

Examples 34 – 36

The same procedure as described in example 32 was used:

Ex.	% NaHSO <sub>3</sub>	% Eox	% SO <sub>3</sub>	% solids	pH	Note
34	60	27.4	11.6	30	7.5	fine/stable
35	20	30.8	4.4	30	7.4	fine/stable
36	100	26.1	17.4	30	5.9	fine/stable

ApplicationApplication example 1 (wash permanence)

Plain weave fabric of a PES/CO mixture (67/33) with a weight of about 160 g/m<sup>2</sup> is impregnated with the following liquors, squeezed on the pad down to a liquor uptake of about 70 %, dried at 80°C and then condensed for 5 minutes at 150°C.

## 1.1 (prior art)

50 g/l of 40 % strength aqueous dimethylolethyleneurea solution (DMEU)

60 g/l of a dispersion of a perfluoroalkyl chain-containing acrylate copolymer with an F content of about 40 % (with respect to solids) and about 12 % solids (with respect to the total dispersion) (BAYGARD® AFE, Bayer AG) and

3 g/l of zinc nitrate as catalyst for the dimethylolethyleneurea (DMEU).

## 1.2 (according to the invention)

50 g/l of 40 % strength aqueous dimethylolethyleneurea solution (DMEU)

60 g/l of a dispersion of a perfluoroalkyl chain-containing acrylate copolymer with an F content of about 40 % (with respect to solids) and about 12 % solids (with respect to the total dispersion) (BAYGARD® AFE, Bayer AG) and

3 g/l of zinc nitrate as catalyst for the dimethylolethyleneurea (DMEU)

1.5 g/l of the dispersion described in example 2.

## 1.3 (comparison)

50 g/l of 40 % strength aqueous dimethylolethyleneurea solution (DMEU)

60 g/l of a dispersion of a perfluoroalkyl chain-containing acrylate copolymer with an F content of about 40 % (with respect to solids) and about 12 % solids (with respect to the total dispersion) (BAYGARD® AFE, Bayer AG) and

3 g/l of zinc nitrate as catalyst for the dimethylolethyleneurea (DMEU)

15 g/l of the dispersion described in comparison example 2.

The tests were performed using the following methods:

- A: Rain test according to Bundesmann DIN 53888
- B: Oil repelling test according to AATCC 118-1978
- 3 (sic): Spray test according to AATCC 22-1974

The following values were obtained:

		Finish		
		1.1	1.2	1.3
A:	Roll-off time (min)	10	10	5
	Roll-off effect (score 5-1)	5	5	2
	Water take-up (%)	2.5	2.5	18.5
B:	Oil-repellence (score 8-1)	5	5	5
C:	Spray test (score 100-0)	100	100	100

The fabrics finished in this way were then washed 5 times at 40°C in a domestic washing machine with the addition of a conventional domestic delicates detergent and dried at room temperature after each wash cycle.

Evaluation using the oil repelling test under B and the spray test mentioned under C was then performed.

		Finish		
		1.1	1.2	1.3
B:	Oil-repellence (score 8-1)	3	4	2
C:	Spray test (score 100-0)	50	100	0

#### Application example 2 (wash permanence/synthetic fibres)

A twill woven fabric of 100 % PES filament yarns with an individual filament titer of about 4 dtex with a weight of 190 g/m<sup>2</sup> is impregnated with the following liquors, squeezed out to about 58 % liquor uptake, dried at 100°C and condensed for 60 sec at 180°C.

## 2.1 (according to the invention)

20 g/l of isopropanol

1 g/l of 60 % strength acetic acid

80 g/l of a dispersion of an acrylate copolymer containing perfluoroalkyl chains with an F content of about 40 % (with respect to solids) and about 16 % solids (with respect to the total dispersion) (BAYGARD® CA 40135, Bayer AG)

15 g/l of the dispersion described in example 2.

## 2.2 (comparison)

20 g/l of isopropanol

1 g/l of 60 % strength acetic acid

80 g/l of a dispersion of an acrylate copolymer containing perfluoroalkyl chains with an F content of about 40 % (with respect to solids) and about 16 % solids (with respect to the total dispersion) (BAYGARD® CA 40135, Bayer AG)

10 g/l of an aqueous cationic modified PU dispersion in accordance with DE-OS 3 523 856 (example 1)

3 g/l of a 50 % strength aqueous solution of a melamine/formaldehyde condensate

1 g/l of zinc nitrate as catalyst for the melamine/formaldehyde condensate.

## 2.3 (prior art)

20 g/l of isopropanol

1 g/l of 60 % strength acetic acid

80 g/l of a dispersion of an acrylate copolymer containing perfluoroalkyl chains with an F content of about 40 % (with respect to solids) and about 16 % solids (with respect to the total dispersion) (BAYGARD® CA 40135, Bayer AG)

3 g/l of a 50 % strength aqueous solution of a melamine/formaldehyde condensate

1 g/l of zinc nitrate as catalyst for the melamine/formaldehyde condensate.

The fabrics in their original state were provided with the different good water- and oil-repellent finishes. There were no differences found in water- and oil-repellence according to the test methods mentioned above (spray test score 100 and oil score 5-6). The fabrics were then washed in a domestic washing machine at 40°C using a conventional domestic

delicates detergent and dried mechanically at about 70°C after each wash cycle (tumble dryer).

Whereas the fabric treated with liquor 2.1 still has a spray test score of 100 and an oil score of 4 after 20 wash cycles, the values for the fabric treated with liquor 2.2. dropped to a score of 90 in the spray test and to 2 in the oil test after 13 wash cycles. The fabric finished with liquor 2.3 (without permanence-improving additives) dropped to a spray test score of 80 and an oil score of 2 after 8 wash cycles.

### Application example 3 (wash permanence)

Plain weave fabric made of PES/CO mixed yarn (67/33) with a weight of about 160 g/m<sup>2</sup> is impregnated with the following liquors and squeezed out on the pad to about 70 % liquor uptake, then dried at 110°C and condensed for 5 minutes at 150°C.

The following impregnation liquors were applied:

#### 3.1 (comparison)

40 g/l of 40 % strength aqueous dimethylolethylenurea solution (DMEU)

50 g/l of a dispersion of an acrylate copolymer containing perfluoroalkyl chains with a F content of about 40 % (with respect to solids) and about 20 % solids (with respect to the total dispersion). The copolymer did not contain any OH or OR groups capable of reacting.

3 g/l of zinc nitrate as catalyst for the dimethylolethylenurea (DMEU)

#### 3.2 (according to the invention)

40 g/l of 40 % strength aqueous dimethylolethylenurea solution (DMEU)

50 g/l of a dispersion of an acrylate copolymer containing perfluoroalkyl chains with a F content of about 40 % (with respect to solids) and about 20 % solids (with respect to the total dispersion). The copolymer did not contain any OH or OR groups capable of reacting.

15 g/l of the dispersion described in example 2

3 g/l of zinc nitrate as catalyst for the dimethylolethylenurea (DMEU)

The treated fabrics were assessed in the original state and also after several washes. The fabrics were washed, for multiple wash assessment, at 40°C in a domestic washing machine with the addition of a conventional domestic delicates detergent and dried mechanically after each wash cycle. The values are summarised in the following table:

Fabric	Assessment	Orig.	Number of washes		
			3X	5X	10X
3.1	liquor A roll-off time (min)	10	0	0	0
	roll-off effect (score 5-1)	5	1	1	1
	water absorption (%)	2.1	28	28	29
3.2	B Oil-score (8-1)	5	3	3	2
	liquor A roll-off time (min)	10	10	10	10
	roll-off effect (score 5-1)	5	5	5	5
	water absorption (%)	2.9	2.9	5.4	9.3
	B Oil-score (8-1)	5	6	5	4

#### Application example 4 (redeposition of soil)

PES/CO twill (60/40) with a weight of 240 g/m<sup>2</sup>, bleached and coloured white, is impregnated with the following impregnation liquors, squeezed out to 60 % liquor uptake on the pad, then dried at 110°C and condensed for 5 minutes at 150°C.

The finish suitable for easier soil washability (soil release) is tested as follows:

The test sample of 20 x 20 cm is stained with a lanoline/carbon black mixture and pressed under a glass plate with 2.5 kg for 1 minute. After 1 hour, the non-absorbed portion is removed with a paper tissue. After an exposure time of 24 hours, the test sample is washed at 60°C with a perborate-containing domestic detergent. The remaining stain is assessed visually in a method based on the greyscale in DIN 54002 for assessing bleeding. The lanoline/carbon black mixture consists of 50 g of lanoline DAB 6, 10 g of printing black FW 1 (Degussa), 0.2 g of Ceres red 4 B, 500 ml of perchloroethylene.

Soil redeposition is tested as follows:

0.5 g of carbon black CK 3 (Degussa) are mixed with 2.0 g of Dixan® (Henkel) and taken up in hot water. This mixture is allowed to stand for 4 – 5 hours. Then the mixture is made up to 1 l with water, stirred for 5 minutes with a high-speed stirrer and heated to 60°C. The test sample is laid in the soil bath and agitated therein for 15 minutes at constant temperature (liquor ratio 1 : 50). Then it is rinsed for 5 minutes under running cold water and dried. Assessment of soil redeposition is performed in a method based on the greyscale in DIN 54002 for assessing bleeding.

The following impregnation liquors were applied:

4.1 (according to the invention)

60 g/l of 40 % strength aqueous dimethylolethylenurea solution (DMEU)

60 g/l of a dispersion of an acrylate copolymer containing perfluoroalkyl chains with a F content of about 60 % (with respect to solids) and about 30 % solids (with respect to the total dispersion). The copolymer contains polyethylene oxide methacrylate with reactive OH groups, as is described in EP-A 312 964, example 3

15 g/l of the dispersion described in example 2

6 g/l of zinc nitrate as catalyst for the dimethylolethylenurea (DMEU)

4.2 (prior art)

60 g/l of 40 % strength aqueous dimethylolethylenurea solution (DMEU)

60 g/l of a dispersion of an acrylate copolymer containing perfluoroalkyl chains with a F content of about 60 % (with respect to solids) and about 30 % solids (with respect to the total dispersion). The copolymer contains polyethylene oxide methacrylate with reactive OH groups, as is described in EP-A 312 964, example 3

6 g/l of zinc nitrate as catalyst for the dimethylolethylenurea (DMEU)

The fabric finished with liquor 4.1 and washed once was assessed with a score of 4-5 in the soil redeposition test: in contrast, assessment of the fabric finished with liquor 4.2

gave a score of 3, wherein a score of 5 represents imperceptible staining and score of 1 represents intense greying due to redeposition.

Application example 5 (carpet - dry soil redeposition)

A tufted carpet made of polyamide-6,6 with a weight of about 600 g/m<sup>2</sup> with polypropylene as a backing material is sprayed with a solution which has the following composition, based on DE-OS 307 420:

110 g/l of a 6 % aqueous/alcoholic solution of a methylsilsesquioxane  
150 g/l of a dispersion of an acrylate copolymer containing perfluoroalkyl chains with a F content of about 40 % (with respect to solids) and about 16 % solids (with respect to the total dispersion) (BAYGARD® CA 40135, Bayer AG)  
10 g/l of the dispersion described in example 2.

15 ml of this mixture are sprayed uniformly onto a 20 x 30 cm section of this carpet using a spraygun. This is then dried at 80°C and the test sample is subjected to heat treatment for 4 min at 130°C. The dry soil redeposition properties are tested in a drum soil redeposition test. The carpet finished in this way has a much lower soil redeposition value than a comparison sample which was finished with the same amount of the mixture without the dispersion described in example 2.

Application example 6 (Highly finished fabric)

A bleached flat weave cotton fabric with a weight of 250 g/m<sup>2</sup> is impregnated with the following liquors, squeezed out to a residual moisture content of 80 %, dried at 110°C and condensed for 5 minutes at 150°C.

6.1 (according to the invention)

130 g/l of the 25 % strength aqueous dispersion of the blocked polyurethane described in example 28

1 g/l of NaHCO<sub>3</sub>

## 6.2 (prior art)

80 g/l of approx. 40 % strength aqueous dimethylolethyleneurea solution (DMEU)

13 g/l of MgCl<sub>2</sub> as catalyst for the DMEU

Assessment of the individual properties was performed using methods conventionally used in the industry.

	Finishes		
	Liquor 6.1	Liquor 6.2	No finish
Dry crease angle (weft and warp)	130	137	80
Wet crease angle (weft and warp)	210	205	170
Dry tear resistance (N) (warp)	926	770	930
Berger degree of whiteness	47.5	47	49
Free formaldehyde (AATCC)	20 ppm	260 ppm	20 ppm

**Claims**

1. Blocked polyisocyanates with an average molecular weight of 800 to 25000 and a concentration of
  - blocked isocyanate groups, calculated as free NCO and with respect to unblocked polyisocyanate, corresponding to a NCO content of 5 to 20 wt.%,
  - ionic groups of 1 to 75 milliequivalents (meq) per 100 g of blocked polyisocyanate and
  - polyalkylene oxide units of 3 to 40 wt.%, with respect to blocked polyisocyanate,  
obtainable by reacting
    - a) organic polyisocyanates,
    - b) NCO-reactive compounds containing (potential) ionic groups,
    - c) polyalkylene ethers,
    - d) NCO blocking agents and optionally
    - e), further NCO-reactive compounds, different from b), c) and d), wherein either a polyisocyanate which contains incorporated polyalkylene oxide units and ionic groups is prepared first from components a), b), c) and optionally d), the free NCO groups in which are then blocked, or an alkali metal bisulfite is used as the blocking agent (in the sense of a compound which combines within itself the features of the above groups b) and d)).
2. Polyisocyanates according to Claim 1 with an average molecular weight of 800 to 5000.
3. Polyisocyanates according to Claim 1 with a concentration of blocked isocyanate groups corresponding to a NCO content of 10 to 20 wt.%.
4. Polyisocyanates according to Claim 1 with a concentration of ionic groups of 2 to 25 meq per 100 g of blocked polyisocyanate.

5. Polyisocyanates according to Claim 1 in which the polyalkylene oxide units contain 50 to 100 wt.% of ethylene oxide units.
6. Polyisocyanates according to Claim 5 in which the polyalkylene oxide units contain, apart from ethylene oxide units, also propylene oxide units.
7. A process for preparing polyisocyanates according to Claims 1 – 6, in which either components (a), (b), (c) and optionally (e) are reacted at temperatures of 50 to 120°C to give an intermediate with free isocyanate groups, and these free isocyanate groups are then blocked, or components (a), (b), (c), (d) and optionally (e), using an alkali metal bisulfite as component (d), are reacted at temperatures of 50 to 120°C to give the end product.
8. Use of the polyisocyanates according to Claims 1 – 6 as anticreasing agents for finishing textiles.
9. Use of the polyisocyanates according to Claims 1 – 6, in combination with fluorinated organic compounds, as water-/oil-repellent agents for finishing textiles.
10. Use according to Claim 9, wherein the fluorinated organic compounds do not contain hydroxyl groups.



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: 0 537 578 A2

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 92116941.3

⑮ Int. Cl. 5. C08G 18/08, C08G 18/80,  
D06M 15/564

⑭ Anmeldetag: 05.10.92

⑯ Priorität: 17.10.91 DE 4134284

⑰ Anmelder: BAYER AG

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
21.04.93 Patentblatt 93/16

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE ES FR GB IT LI PT

⑰ Erfinder: Reiff, Helmut, Dr.  
Paul-Klee-Strasse 68i  
W-5090 Leverkusen 1(DE)  
Erfinder: Passon, Karl-Heinz, Dr.  
Brucknerstrasse 6  
W-5090 Leverkusen 1(DE)  
Erfinder: Ehlert, Hans-Albert  
Walter-Flex-Strasse 24  
W-5090 Leverkusen 1(DE)  
Erfinder: Nussbaum, Peter  
Opladener Strasse 104  
W-5090 Leverkusen 1(DE)

⑯ In Wasser dispergierbare blockierte Polyisocyanate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

⑯ Wenn man bei der Herstellung blockierter Polyisocyanate mit eingebauten Polyalkylenoxideinheiten und ionischen Gruppen entweder zunächst ohne Verwendung von Blockierungsmitteln ein Polyalkylenoxideinheiten und ionische Gruppen enthaltendes Polyisocyanat herstellt und erst anschließend die noch freien Isocyanatgruppen dieses Zwischenprodukts blockiert oder als Blockierungsmittel Alkalibisulfit verwendet, erhält man technisch überlegene Produkte, die sich hervorragend als Knitterfestmittel und - gegebenenfalls in Kombination mit fluorierten organischen Verbindungen - als Hydrophobier-/Oleophobiermittel für textile Materialien eignen.

Die Erfindung betrifft in Wasser dispergierbare blockierte Polyisocyanate, die ionische Gruppen und Polyethergruppen enthalten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung mit einem abschließenden Blockierungsschritt und die Verwendung dieser blockierten Polyisocyanate zur Herstellung von Textilhilfsmitteln, z.B. für die Hydrophob- und Oleophobausstattung oder für die Textilhochveredelung.

Blockierte Polyisocyanate mit eingebauten Polyalkylenoxideinheiten und/oder ionischen Gruppen sind aufgrund ihrer Hydrophilie in Wasser dispergierbar und können deshalb aus wässriger Phase verarbeitet werden. Sie sind wärmehärtbar, da bei Erreichen der Rückspalttemperatur unter Abgabe des Blockierungsmittels freie Isocyanatgruppen entstehen, die mit Isocyanat-reaktiven Verbindungen (also Verbindungen, die aktive Wasserstoffatome enthalten) zu reagieren vermögen. Diese in Wasser dispergierbaren blockierten Polyisocyanate eignen sich nicht nur als Lackbindemittelkomponenten für die Beschichtung von Metallen, Holz, Papier und Oberflächen von Kunststoffartikeln, sondern auch als Komponenten wässriger Mittel zur Textilausrüstung. Für diesen Zweck bevorzugte blockierte Polyisocyanate enthalten sowohl eingebaute Polyalkylenoxideinheiten als auch ionische Gruppen. Geeignete Ausgangskomponenten zur Einführung dieser hydrophilen Gruppen umfassen einerseits Polyetherdiole und andererseits Verbindungen, die (1) gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähige Gruppen und (2) ionische Gruppen oder in ionische Gruppen überführbare Gruppen enthalten. Beispiele für Ausgangskomponenten zur Einführung solcher (potentiell) ionischen Gruppen sind Sulfonatdiole, Dihydroxicarbonsäuren und Diaminocarbonsäuren.

Die in Wasser dispergierbaren blockierten Polyisocyanate werden bislang so hergestellt, daß zwar die als hydrophile Komponente geeigneten Polyetherdiole vor, während oder nach der Blockierungsaktion eingebaut werden, aber die Umsetzung mit den Verbindungen, welche die ionischen Gruppen liefern sollen, - mit Ausnahme der eine Doppelfunktion einnehmenden Alkalabisulfite, die blockierend wirken und ionische Gruppen einführen - mit den teilblockierten Polyisocyanaten erfolgt (DE-OS 24 56 469 und 28 53 937). Die Alkalabisulfite nehmen als anorganische Blockierungsmittel eine Sonderstellung ein: Obwohl sie ionische Gruppen einführen, hat man sie in der Vergangenheit offenbar ausschließlich unter dem Aspekt der Verwendung als Isocyanat-Blockierungsmittel betrachtet, weil die durch Alkalabisulfite in das Polyisocyanat eingeführten ionischen Gruppen bei der Reaktion der Bisulfit-blockierten Isocyanatgruppen mit Isocyanat-reaktiven Verbindungen nicht Bestandteil der Polyisocyanat-Additionsprodukte werden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man technisch überlegene Produkte erhält, wenn man bei der Herstellung blockierter Polyisocyanate mit eingebauten Polyalkylenoxideinheiten und ionischen Gruppen entweder zunächst ohne Verwendung von Blockierungsmitteln ein Polyalkylenoxideinheiten und ionische Gruppen enthaltendes Polyisocyanat herstellt und erst anschließend die noch freien Isocyanatgruppen dieses Zwischenprodukts blockiert oder als Blockierungsmittel Alkalabisulfit verwendet.

Gegenstand der Erfindung sind also blockierte Polyisocyanate mit einem mittleren Molekulargewicht von 800 bis 25.000, vorzugsweise 1.000 bis 5.000, und einem Gehalt an

- 35 - blockierten Isocyanatgruppen, berechnet als freies NCO und bezogen auf unblockiertes Polyisocyanat (das heißt erfindungsgemäßes Polyisocyanat vor der Blockierung) entsprechend einem NCO-Gehalt von 5 bis 20, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-%,
- ionischen Gruppen von 1 bis 75, vorzugsweise 2 bis 25 Milliäquivalenten (meq) pro 100 g blockiertem Polyisocyanat und
- 40 - Polyalkylenoxideinheiten von 3 bis 40 Gew.-%, bezogen auf blockiertes Polyisocyanat, erhältlich durch Umsetzung
  - a) organischer Polyisocyanate,
  - b) NCO-reaktiver Verbindungen enthaltend (potentielle) ionische Gruppen,
  - c) Polyalkylenether,
  - d) NCO-Blockierungsmittel und gegebenenfalls
- 45 e) weiterer, von b) c) und d) verschiedener NCO-reaktiver Verbindungen, wobei entweder zunächst aus den Komponenten a), b), c) und gegebenenfalls e) ein eingebaute Polyalkylenoxideinheiten und ionische Gruppen enthaltendes Polyisocyanat hergestellt wird, dessen freie NCO-Gruppen anschließend blockiert werden, oder als Blockierungsmittel (im Sinne einer Verbindung, die die Merkmale der obigen Gruppen b) und d) in sich vereinigt) Alkalabisulfit verwendet wird.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung dieser blockierten Polyisocyanate.

Als organische Polyisocyanate a) kommen aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische oder heterocyclische Polyisocyanate in Betracht, wie sie z.B. von W. Sieffken in Liebigs Annalen der Chemie 562, Seiten 75 - 136, beschrieben sind.

Bevorzugte Polyisocyanate a) sind Verbindungen der Formel  $Q(NCO)_n$  mit einem mittleren Molekulargewicht unter 800, worin  $n$  eine Zahl von 2 bis 4,  $Q$  einen aliphatischen  $C_4$ - $C_{12}$ -Kohlenwasserstoffrest, einen cycloaliphatischen  $C_6$ - $C_{15}$ -Kohlenwasserstoffrest, einen araliphatischen  $C_7$ - $C_{15}$ -Kohlenwasserstoffrest oder

einen heterocyclischen C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Rest mit 1 bis 3 Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff bedeuten, beispielsweise (i) Diisocyanate wie Ethylenendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-2-isocyanatomethyl-cyclopantan, 5 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3-und/oder -1,4-phenylenendiisocyanat, Perhydro-2,4- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'-und/oder -4,4'-diisocyanat, Naphthalin-1,5-diisocyanat, Uretdiongruppen enthaltende Polyisocyanate wie z.B. das Bis-(6-isocyanatohexyl)-uretdion oder das die Uretdion-Struktur enthaltende Dimere des 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexans und beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate; (ii) tri- und höherfunktionelle Polyisocyanate wie die Isomeren der Triisocyanatotriphenylthiophosphatreihe und ihre Gemische; die Isomeren der Triisocyanatotriphenylmethanreihe (wie Triphenylmethan-4,4',4'-triisocyanat) und ihre Gemische; Polyphenyl-polymethylenpolyisocyanate, wie sie durch Anilin/Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten werden;

(iii) durch Allophanatisierung, Trimerisierung, Biuretisierung oder Urethanisierung aus den Polyisocyanaten (i) und/oder (ii) hergestellte Verbindungen, die mindestens 3 Isocyanatgruppen pro Molekül aufweisen. Beispiele für durch Trimerisierung hergestellte Polyisocyanate sind das durch Isocyanatbildung erhältliche Trimerisat des 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexans und die durch Trimerisierung von Hexamethylendiisocyanat, gegebenenfalls im Gemisch mit 2,4-Diisocyanatotoluol, erhältlichen Isocyanatgruppen enthaltenden Polyisocyanate. Beispiele für durch Biuretisierung hergestellte Polyisocyanate sind Tris-(isocyanatohexyl)-biuret und dessen Gemische und seinen höheren Homologen, wie sie z.B. gemäß DE-OS 23 08 015 zugänglich sind. Beispiele für durch Urethanisierung hergestellte Polyisocyanate sind die Umsetzungsprodukte von Diisocyanaten (i) mit mindestens 3-wertigen, vorzugsweise 3- oder 4-wertigen niedermolekularen Polyolen in einem solchen Verhältnis, daß bei Umsetzung sämtlicher NCO-reaktiver Hydroxylgruppen der Polyole pro Molekül des erhaltenen Produkts durchschnittlich mindestens 2,5, vorzugsweise mindestens 3 freie Isocyanatgruppen enthalten sind. Solche Produkte umfassen beispielsweise die Umsetzungsprodukte von 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, von Hexamethylendiisocyanat und Toluylendiisocyanat (einschließlich dessen Isomerengemische) sowie Diisocyanatodiphenylmethan (einschließlich dessen Isomerengemische) mit unterschüssigen Mengen an C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Polyolen mit 3 oder 4 Hydroxylgruppen, wie Trimethylethan oder -propan oder Pentaerythrit. Man kann diese Urethangruppen aufweisenden Polyisocyanate (iii) durch Umsetzung des niedermolekularen Polyols mit einem hohen Überschuß an Diisocyanat (i) und anschließende destillative Entfernung des überschüssigen Diisocyanats herstellen. Man kann anstelle der Urethangruppen-haltigen höherfunktionellen Polyisocyanate (iii) auch Verbindungen einsetzen, deren Urethangruppen ganz oder teilweise durch Harnstoffgruppen ersetzt sind; solche Verbindungen kann man durch Mitverwendung niedermolekularer Polyamine bei der Umsetzung mit den Diisocyanaten (i) erhalten.

Generell können als Aufbaukomponenten (b) für das Einbringen ionischer Gruppen Verbindungen eingesetzt werden, die pro Molekül neben mindestens einer NCO-reaktiven Gruppe noch mindestens eine 40 kationische oder anionische Gruppe (wie z.B. Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium-, Carboxylat-, Sulfonat-, Phosphat-, Phosphonat- oder Phosphinatgruppe) enthalten. Als Aufbaukomponenten (b) für das Einbringen potentiell ionischer Gruppen eignen sich Verbindungen, die pro Molekül neben mindestens einer NCO-reaktiven Gruppe mindestens eine zur Bildung einer ionischen Gruppe befähigte Gruppe enthalten. Solche potentiell ionischen Gruppen sind beispielsweise Amino-, Phosphano-, Thio-, Carboxyl-, Sulfo-, 45 Phosphonsäure-, Phosphorsäure- und Phosphinsäuregruppen.

Bevorzugte Komponenten (b) sind also vor allem:

1. Verbindungen, die basische mit wässrigen Säuren neutralisierbare oder quaternierbare tertäre Aminogruppen aufweisen:
  - einwertige Alkohole, insbesondere alkoxylierte aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und heterocyclische, sekundäre Amine, z.B. N,N-Dimethylethanolamin, N,N-Diethylmethanolamin und N,N-Dibutylethanolamin, ferner 1-Dimethylamino-propanol-(2), N-Methyl-N-β-hydroxyethyl-anilin, N-Methyl-N-β-hydroxypropylanilin, N-Ethyl-N-β-hydroxyethyl-anilin, N-Butyl-N-β-hydroxyethyl-anilin, N-Oxethyl-piperidin, N-Oxethylmorpholin, α-Hydroxyamylpyridin und γ-Hydroxyethyl-chinolin,
  - 50 Diole und Triole, insbesondere alkoxylierte aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und heterocyclische primäre Amine, z.B. N-Methyldiethanolamin, N-Butyldiethanolamin, N-Oleyldiethanolamin, N-Cyclohexyldiethanolamin, N-Methyldiisopropanolamin, N-Cyclohexyldiethanolamin, N-Methyldiisopropanolamin, N-Cyclohexyldiethanolamin, N,N-Dioxyethylanilin, N,N-Dioxyethyl-m-toluidin, N,N-Dioxyethyl-p-toluidin, N,N-Dioxypropylnaphthylamin, Dioxyethylpiperazin, polyethoxyliertes Butyldieth-

anolamin, polypropoxyliertes Methyldiethanolamin (wobei im Falle der polyalkoxylierten Produkte das mittlere Molekulargewicht 250 bis 3000 beträgt), Tris-[2-hydroxypropyl-(1)]-amin, N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-oxyethylhydrazin und N,N'-Dimethyl- N,N'-bis-oxypropyl-ethylendiamin,

5 c) Aminoalkohole, erhalten z.B. durch Hydrierung von Additionsprodukten von Alkylenoxyd und Acrylnitril an primäre Amine, z.B. N-Methyl-N-(3-amino-propyl)-ethanolamin, N-Cyclohexyl-N-(3-amino-propyl)-propanol-(2)-amin, N,N-Bis-(3-aminopropyl)-ethanolamin und N-(3-Aminopropyl)-diethanolamin,

d) Amine, z.B. N,N-Dimethyl-ethylendiamin, 1-Diethylamino-4-amino-pentan,  $\alpha$ -Aminopyridin, 3-Amino-N-ethyl-carbazol, N,N-Dimethyl-propylendiamin, N-Aminopropyl-piperidin, N-Aminopropyl-morpholin, N-Aminopropylethylenimin und 1,3-Bis-piperidino-2-aminopropan,

10 e) Diamine, Triamine, insbesondere durch Hydrierung von Anlagerungsprodukten von Acrylnitril an primäre und sekundäre Amine, z.B. Bis-(3-aminopropyl)-methylamin, Bis-(3-aminopropyl)-cyclohexylamin, Bis-(3-aminopropyl)-anilin, Bis-(3-aminopropyl)-toluidin, Diaminocarbazol, Bis-(aminopropoxyethyl)-butylamin und Tris-(aminopropyl)-amin;

15 2. Verbindungen, die zur Salzbildung befähigte Carboxyl- oder Hydroxylgruppen aufweisen:

a) Hydroxy- und Mercapto-carbonsäuren, wie Glykolsäure, Thioglykolsäure, Milchsäure, Trichlormilchsäure, Dimethylolpropionsäure, Äpfelsäure, Dioxymaleinsäure, Dioxyfumarsäure, Weinsäure, Dioxyweinsäure, Schleimsäure, Zuckersäure, Zitronensäure, Salicylsäure, 2,6-Dioxybenzoësäure, Protocatechusäure,  $\alpha$ -Resorcylsäure,  $\beta$ -Resorcylsäure, Hydrochinon-2,5-dicarbonsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, Oxyterephthalsäure, 5,6,7,8-Tetrahydro-naphthol-(2)-carbonsäure-(3), 1-Hydroxynaphthoësäure-(2), 2,8-Dihydroxynaphthoësäure-(3),  $\beta$ -Oxypropionsäure und m-Oxybenzoësäure,

20 b) Polycarbonsäuren, wie Sulfondiessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diglykolsäure, Thiodiglykolsäure, Methylen-bis-thioglykolsäure, Malonsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Gallussäure, Phthalsäure, Tetrachlorphthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalintetracarbonsäure-(1,4,5,8), o-Tolylimidodiessigsäure,  $\beta$ -Naphthylimidodiessigsäure, Pyridin-dicarbonsäure und Dithiodipropionsäure,

25 c) Aminocarbonsäuren, wie Oxalursäure, Anilidoessigsäure, 2-Hydroxycarbazol-carbonsäure-(3), Glycin, Sarkosin, Methionin,  $\alpha$ -Alanin,  $\beta$ -Alanin, 6-Aminocapronsäure, 6-Benzylamino-2-chlorcapronsäure, 4-Aminobuttersäure, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Histidin, Anthranilsäure, 2-Ethylaminobenzoësäure, N-(2-Carboxyphenyl)-aminoessigsäure, 2-(3'-Aminobenzolsulfonyl-amino)-benzoësäure, 3-Aminobenzoësäure, 4-Aminobenzoësäure, N-Phenylaminoessigsäure, 3,4-Diaminobenzoësäure, 5-Aminobenzoldicarbonsäure und 5-(4'-Aminobenzoyl-amino)-2-aminobenzoësäure,

30 d) Hydroxy- und Carboxy-sulfonsäuren, wie 2-Hydroxyethansulfonsäure, Phenolsulfonsäure-(2), Phenolsulfonsäure-(3), Phenolsulfonsäure-(4), Phenoldisulfonsäure-(2,4), Sulfoessigsäure, m-Sulfobenzoësäure, p-Sulfobenzoësäure, Benzoësäure-(1)-disulfonsäure-(3,5), 2-Chlorbenzoësäure-(1)-sulfonsäure-(4), 2-Hydroxybenzoësäure-(1)-sulfonsäure-(5), Naphthol-(1)-sulfonsäure, Naphthol-(1)-disulfonsäure, 8-Chlor-naphthol-(1)-disulfonsäure, Naphthol-(1)-trisulfonsäure, Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1), Naphthol-(2)-trisulfonsäure, 1,7-Dihydroxynaphthalinsulfonsäure-(3), 1,8-Dihydroxynaphthalindisulfonsäure-(2,4), Chromotropsäure, 2-Hydroxynaphthoësäure-(3)-sulfonsäure-(6) und 2-Hydroxycarbazolsulfonsäure-(7), und

35 e) Aminosulfonsäuren, wie Amidosulfonsäure, Hydroxylaminmonosulfonsäure, Hydrazindisulfonsäure, Sulfanilsäure, N-Phenylaminomethansulfonsäure, 4,6-Dichloranilin-sulfonsäure-(2), Phenylendiamin-(1,3)-disulfonsäure-(4,6), N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3), Naphthylamin-(1)-sulfonsäure, Naphthylamin-(2)-sulfonsäure, Naphthylamin-disulfonsäure, Naphthylamin-trisulfonsäure, 4,4'-Di-(p-aminobenzoyl-amino)-diphenylharnstoff-disulfonsäure-(3,3'), Phenylhydrazindisulfonsäure-(2,5), 2,3-Dimethyl-4-amino-azobenzoldisulfonsäure-(4',5), 4'-Aminostilbendisulfonsäure-(2,2')-(4-azo-4)anisol, Carbazoldisulfonsäure-(2,7), Taurin, Methyltaurin, Butyltaurin, 3-Aminobenzoësäure-(1)-sulfonsäure-(5)-, 3-Aminotoluol-N-methansulfonsäure, 6-Nitro-1,3-dimethylbenzol-4-sulfaminsäure, 4,6-Diaminobenzoldisulfonsäure-(1,3), 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure-(5), 4,4'-Diaminodiphenyldisulfonsäure-(2,2'), 2-Aminophenoisulfonsäure-(4), 4,4'-Diaminodiphenylethersulfonsäure-(2), 2-Amino-anisol-N-methansulfonsäure, 2-Aminodiphenylaminsulfonsäure.

40 Als salzbildende Mittel kommen für die Gruppe 1 anorganische und organische Säuren sowie Verbindungen mit reaktiven Halogenatomen und die entsprechenden Ester starker Säuren in Betracht. Einige Beispiele sind:

45 Salzsäure, Salpetersäure, unterphosphorige Säure, Amidosulfonsäure, Hydroxylaminmonosulfonsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Chloressigsäure, Bromessigsäureethylester; Methylchlorid, Butylbromid, Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Benzylchlorid, p-Toluolsulfonsäureme-

thylester, Methylbromid, Ethylenchlorhydrin, Ethylenbromhydrin, Glycerin- $\alpha$ -bromhydrin, Chloressigerster, Chloracetamid, Bromacetamid, Dibromethan, Chlorbrombutan und Dibrombutan.

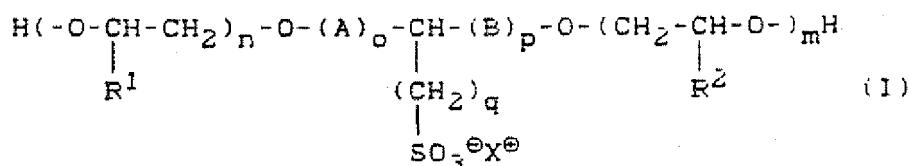
Für die Verbindungen der Gruppe 2 eignen sich anorganische und organische Basen als Salzbildner, z.B. Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Ammoniak, primäre, sekundäre und tertiäre Amine.

Schließlich können auch organische Phosphorverbindungen als Verbindungen, die zur Salzbildung fähig sind, verwendet werden, und zwar sowohl einbaufähige basische Phosphine, wie Diethyl- $\beta$ -hydroxyethylphosphin, Methyl- $\beta$ -hydroxyethylphosphin und Tris- $\beta$ -hydroxymethylphosphin, als auch Bis-( $\alpha$ -hydroxyisopropyl)-phosphinsäure, Hydroxylkanphosphonsäure und Phosphorsäure-bis-glykolester.

10 Die Umsetzung der Reaktionsteilnehmer kann mit oder auch ohne Lösungsmittel erfolgen.

Bevorzugte Komponenten (b) sind also Polyhydroxycarbon- und -sulfonsäuren, Polyaminocarbon- und -sulfonsäuren und die Salze dieser Verbindungen (vor allem Alkali- und Ammoniumsalze, insbesondere die Natrium- und Kaliumsalze).

Unter den Komponenten (b) ist insbesondere die Klasse der Sulfonatdiole bevorzugt; geeignete Verbindungen dieser Klasse sind beispielsweise in der DE-OS 24 46 440 beschrieben. Sie entsprechen im allgemeinen der Formel



25

worin

A und B für gleiche oder verschiedene zweiwertige aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen,

30 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest stehen,

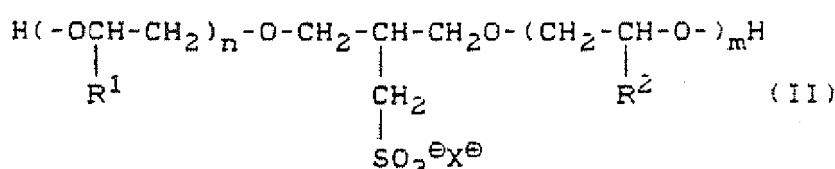
X<sup>+</sup> für ein Alkalimetallkation oder eine gegebenenfalls substituierte Ammoniumgruppe steht,

n und m unabhängig voneinander für Null oder Zahlen von 1 bis 30 stehen,

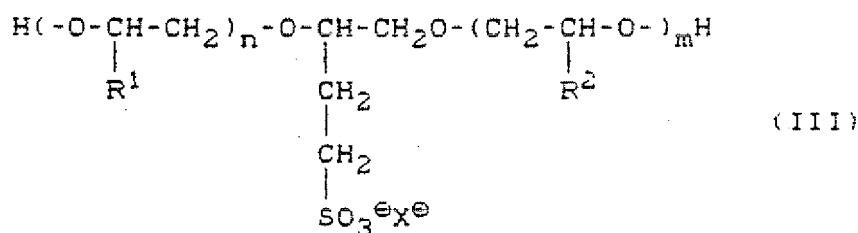
o und p für jeweils Null oder 1 stehen und

q für Null, 1 oder 2 steht.

35 Bevorzugte Verbindungen (b) der Formel I entsprechen den Formeln



45 und



55

worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl, und

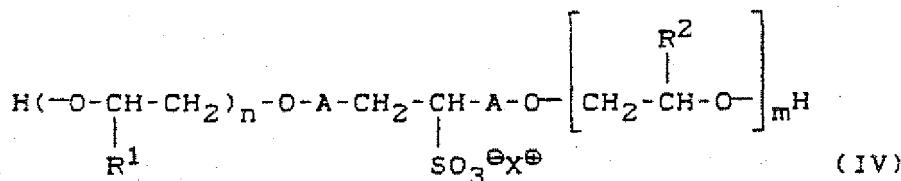
n und m jeweils unabhängig voneinander Null oder Zahlen von 1 bis 3 bedeuten und  
 X<sup>+</sup> die Bedeutung wie in Formel I hat.

Die Verbindungen (b) werden in einer solchen Menge eingesetzt, daß die erfindungsgemäßen blockierten Polyisocyanate den anspruchsgemäßen Gehalt ionischer Gruppen enthalten. Handelt es sich bei den ionischen Gruppen um solche, die durch Blockierung der Isocyanatgruppen mit anorganischen Blockierungsmitteln - speziell mit Natriumhydrogensulfit - eingeführt worden sind, so wird der Gehalt an ionischen Gruppen naturgemäß durch die Anzahl der zu blockierenden Isocyanatgruppen wesentlich bestimmt und kann deshalb ohne weiteres bis zu 75 Milliäquivalente pro 100 g blockiertem Polyisocyanat betragen. Verwendet man organische NCO-Blockierungsmittel, die - anders als beispielsweise Natriumhydrogensulfit - 10 keine ionischen Gruppen in das Polyisocyanat-Molekül einführen, so liegt der Gehalt ionischer Gruppen eher am unteren Ende der definierten Bandbreite und beträgt vorzugsweise 2 bis 25 Milliäquivalente pro 100 g blockiertem Polyisocyanat - dies also für den Fall, daß die ionischen Gruppen bei der Deblockierung der blockierten Isocyanatgruppen Bestandteil des deblockierten Polyisocyanats bleiben.

Besonders bevorzugt Komponenten (b) der Formel I sind Sulfonatdiole der Formel

15

20



25

worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl,  
 A einen zweiwertigen aliphatischen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise Methylen,  
 X<sup>+</sup> ein Alkalimetall-Kation oder eine Ammoniumgruppe und  
 30 n und m eine ganze Zahl von 1 bis 20 bedeuten.

Bevorzugte Kationen X<sup>+</sup> umfassen Kalium-, Natrium- und Ammoniumionen, wobei der Ammonium-Stickstoff mit bis zu 4 organischen C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Resten substituiert sein kann, wobei anstelle zweier solcher Substituenten auch ein zweiwertiger 4- oder 5-gliedriger, gegebenenfalls Heteroatome (wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel) enthaltender Rest treten kann, der zusammen mit dem zu X<sup>+</sup> gehörenden Stickstoff-atom einen Heterocyclus, beispielsweise einen Morphin- oder Hexahydropyridin-Ring bildet.

Bevorzugte Komponenten (c) umfassen ein- und mehrwertige, insbesondere ein-, zwei- und dreiwertige Polyetheralkohole. Geeignete Komponenten (c) umfassen also vor allem auf ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkoholen gestartete Poly-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-, vorzugsweise -C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-alkylenether. Anstelle von Hydroxyl-Endgruppen können die Polyalkylenether (c) auch Amino- oder Mercapto-Endgruppen tragen.

40 Die erfindungsgemäßen blockierten Polyisocyanate weisen vorzugsweise einen Gehalt an eingebauten Polyalkylenethergruppen, berechnet als wiederkehrende Alkylenoxygruppen [O-Alkylen]<sub>x</sub>, von 3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf blockiertes Polyisocyanat, auf (unabhängig davon, ob die Polyalkylenethergruppen über die Komponenten (b), (c) oder (d) eingeführt worden sind), wobei für Zwecke der Hydrophob-Oleophobausstattung von Textilien ein Gehalt von 3 bis 15 Gew.-% und für Zwecke der Textilveredelung ("Knitterfreiausrüstung") ein Gehalt von 10 bis 25 Gew.-% besonders bevorzugt werden. Vorzugsweise enthalten die Polyalkylenethergruppen zu 50 bis 100 Gew.-% Ethylenoxideinheiten und neben diesen vorzugsweise ausschließlich Propylenoxideinheiten. Bevorzugt sind dementsprechend also Ethylenoxid-Polyether und Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischpolyether mit einem überwiegenden Gewichtsanteil an Ethylenoxideinheiten. Reine Ethylenoxid-Polyether sind bevorzugt. Die eingebauten Polyethylenoxidblöcke 45 können ein mittleres Molekulargewicht von 500 bis 6000, vorzugsweise von 500 bis 3000, besitzen.

Mögliche Komponenten (e) für die Herstellung der erfindungsgemäßen blockierten Polyisocyanate umfassen von (b) und (c) verschiedene NCO-reaktive Verbindungen, beispielsweise Polyhydroxylverbindungen, die pro Molekül 2 bis 8, vorzugsweise 2 oder 3 Hydroxylgruppen aufweisen und ein (mittleres) Molekulargewicht von bis zu 10.000, vorzugsweise bis zu 6000, aufweisen. Dabei kommen sowohl niedermolekulare Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten von 62 bis 499 als auch höhernmolekulare Polyhydroxylverbindungen mit mittleren Molekulargewichten von mindestens 500, vorzugsweise von mindestens 1000, in Betracht.

Niedermolekulare Polyhydroxylverbindungen ("Kettenverlängerungsmittel") umfassen die verschiedenartigsten Diole, wie beispielsweise

(i) Alkandiole wie Ethylenglykol, Propylenglykol-1,3 und Propylenglykol-1,2, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Dimethylpropandiol-1,3 und Hexandiol-1,6;

5 (ii) Etherdiole, die im Falle von Polyalkylenetherdiolen nicht mehr als 4 wiederkehrende Alkylenoxygruppen enthalten, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol oder 1,4-Phenylen-bis-( $\beta$ -hydroxyethylether);

(iii) Esterdiole der Formein

HO-(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen)-CO-O-(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen)-OH und

HO-(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen)-O-CO-R-O-(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen)-OH

10 in denen

R einen Alkylen- bzw. Arylenrest mit 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6, C-Atomen, bedeutet,

z.B.  $\delta$ -Hydroxybutyl- $\alpha$ -hydroxy-capronsäure-ester,  $\omega$ -Hydroxyhexyl- $\gamma$ -hydroxybuttersäure-ester,

15 Adipinsäure-( $\beta$ -hydroxyethyl)ester, Terephthalsäure-bis( $\beta$ -hydroxyethyl)ester und  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -hydroxymethyl-propionsäure-neopentylglykolmonoester ("Esterdiol 204").

Als "Kettenverlängerungsmittel" können auch Polyamine, vorzugsweise aliphatische oder aromatische Diamine verwendet werden, beispielsweise Ethyleniamin, Propyleniamin-1,2 und -1,3, 1,4-Tetramethyleniamin, 1,6-Hexamethyleniamin, N,N'-Diisobutyl-1,6-hexamethyleniamin, 1,11-Undecamethyleniamin, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diamin sowie deren Gemische, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan,

20 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluyleniamin sowie deren Gemische, Perhydro-2,4'- und 4,4'-diaminodiphenylmethan und dessen 3,3'-Dimethyllderivat und Bis-(3-aminopropyl)-methylamin; p-Xyleniamin, Bisanthranilsäureester gemäß den DE-OS 20 40 644 und 21 60 590, 3,5- und 2,4-Diaminobenzoësäureester gemäß DE-

25 OS 20 25 900, die in den DE-OS 18 03 635, 20 40 650 und 21 60 589 beschriebenen estergruppenhaltigen Diamine, sowie 3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenylmethan, Toluyleniamin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan und

4,4'-Diaminodiphenyldisulfid.

Als Diamine in diesem Sinne sind auch Hydrazin, Hydrazinhydrat und substituierte Hydrazine zu betrachten, wie z.B. Methylhydrazin, N,N'-Dimethylhydrazin und deren Homologe sowie Säuredihydrazide, z.B. Carbobihydrazid, Oxalsäuredihydrazid, die Dihydrazide von Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure,  $\beta$ -Methyladipinsäure, Sebacinsäure, Hydracrylsäure und Terephthalsäure, Semicarbazido-alkylen-hydrazide, wie z.B.  $\beta$ -Semicarbazidopropionsäurehydrazid (DE-OS 17 70 591), Semicarbazidoalkylencarbazinester, wie z.B. 2-Semicarbazidoethylcarbazinester (DE-OS 19 18 504) oder auch Aminosemicarbazid-Verbindungen, wie z.B.  $\beta$ -Aminoethylsemicarbazido-carbonat (DE-OS 19 02 931).

Mögliche Komponenten (e) für die Herstellung der erfindungsgemäßen blockierten Polyisocyanate sind z.B. auch 3- und 4-wertige Alkohole, wie Glycerin, Trimethylethan, -propan und -hexan sowie Pentaerythrit.

35 Weitere Komponenten (e) sind die in der Polyurethanchemie üblichen OH-, SH- und/oder NH-terminierten Polyester, Polycarbonate, Polyacetale wie beispielsweise einfache Polyesterdiole eines unter 2000 liegenden durchschnittlichen Molekulargewichts, beispielsweise hergestellt durch Umsetzung von Adipinsäure oder Phthalsäure mit überschüssigen Mengen an Alkandiolen wie Ethylenglykol, Tetramethylen glykol oder Hexamethylen glykol.

40 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Ausgangskomponenten für die Herstellung der erfindungsgemäßen blockierten Polyisocyanate so auszuwählen, daß verzweigte Produkte entstehen. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung vorteilhafte Produkte entstehen, wenn die Gesamtfunktionalität der erfindungsgemäßen Polyisocyanate über 2,0, vorzugsweise über 2,5, insbesondere 2,8 bis 4,0 beträgt. Der Begriff

45 "Gesamtfunktionalität" im Sinne der Erfindung bedeutet die durchschnittliche Anzahl der (blockierten) Isocyanatgruppen pro Molekül. Man kann also beispielsweise Polyisocyanate (a) mit durchschnittlich mehr als 2,0, vorzugsweise mehr als 2,5, insbesondere 2,8 bis 4,0 Isocyanatgruppen pro Molekül einsetzen, sofern man als Reaktionspartner Verbindungen mit 2 NCO-reaktive Gruppen pro Molekül einsetzt. Da es für die Zwecke der Erfindung selbstverständlich unerheblich ist, auf welche Weise Verzweigungsstellen

50 entstehen, kann man Isocyanate mit 3 oder mehr Isocyanatgruppen, wie die oben unter a) aufgezählten Triisocyanate einschließlich der aus Diisocyanaten zugänglichen Trimerate, Biurete, Allophanate und Urethane, durch die äquivalente Menge polyfunktioneller NCO-reaktiver Verbindungen, wie z.B. Triole, ersetzen. Der Fachmann wird die Bedingungen so wählen, daß eine Gelierung zuverlässig vermieden wird.

55 Die für die Herstellung der erfindungsgemäßen blockierten Polyisocyanate brauchbaren nicht-blockierten Zwischenprodukte können hergestellt werden, indem man die Polyisocyanate (a) mit den Komponenten (b), (c) und gegebenenfalls (e) gleichzeitig oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander umsetzt. Eine bevorzugte Reaktionstemperatur liegt bei 50 bis 120 °C; die Reaktion ist im allgemeinen innerhalb 1 bis 3

Stunden abgeschlossen.

Erfindungsgemäß werden die freien Isocyanatgruppen enthaltenden aus (a), (b), (c) und gegebenenfalls (e) entstandenen Polyisocyanate in einem letzten Reaktionsschritt mit einem NCO-Blockierungsmittel (d) umgesetzt - vorausgesetzt, daß nicht aufgrund der Verwendung anorganischer Blockierungsmittel wie Alkalihydrogensulfiten der Einbau der ionischen Gruppen und die Blockierung naturgemäß gleichzeitig erfolgen.

Bei der Verwendung anorganischer Blockierungsmittel wie der Alkalihydrogensulfite arbeitet man nach einer bevorzugten Ausführungsform so, daß man - abgesehen von den durch das Blockierungsmittel einzuführenden ionischen Gruppen - zusätzlich ionische Gruppen der oben beschriebenen Art in einer Menge von 2 bis 25 meq pro 100 g Fertigprodukt (also erfindungsgemäßem blockiertem Polyisocyanat) anstrebt. Nach dieser bevorzugten Ausführungsform hergestellte Produkte weisen besonders vorteilhafte Eigenschaften dann auf, wenn auch hier zuerst die Modifizierung und dann erst die Blockierung erfolgen. Für diesen Sonderfall hat sich erwiesen, daß die Eigenschaften der Fertigprodukte besonders vorteilhaft sind, wenn die ionischen Gruppen der weiter oben beschriebenen Art Kationen sind.

Geeignete Blockierungsmittel (d) sind insbesondere Verbindungen mit vorzugsweise einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppe, die mit organischen Isocyanaten bei über 50 °C, vorzugsweise zwischen 60 und 100 °C, eine Additionsreaktion eingehen. Geeignete derartige Blockierungsmittel sind z.B. sekundäre oder tertiäre Alkohole, wie Isopropanol oder tert.-Butanol, C-H-acide Verbindungen, wie z.B. Malonsäuredialkylester, Acetylaceton, Acetessigsäurealkylester, Oxime, wie z.B. Formaldoxim, Acetaldoxim, Methylethylketonoxim, Cyclohexanonoxim, Acetophenonoxim, Benzophenonoxim oder Diethylglyoxim, Lactame, wie z.B.  $\epsilon$ -Caprolactam,  $\sigma$ -Valerolactam,  $\gamma$ -Butyrolactam, Phenole, wie Phenol, o-Methylphenol, N-Alkylamide, wie z.B. N-Methyl-acetamid, Imide, wie Phthalimid, Imidazol und Triazol. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß Methylethylketonoxim,  $\epsilon$ -Caprolactam und C-H-acide Verbindungen, wie z.B. Malonsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylester, insbesondere Malonsäurediethylester, Acetessigsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylester, insbesondere Acetessigsäureethylester, oder Acetylaceton eingesetzt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß blockierten Polyisocyanate werden die unblockierten Polyisocyanate der ersten Reaktionsstufe(n) vorzugsweise mit einer solchen Menge Blockierungsmittel zur Reaktion gebracht, welche einem Äquivalentverhältnis von NCO-Gruppen: NCO-reaktive Gruppen (des Blockierungsmittels) von 1:0,95 bis 1:1,15, vorzugsweise 1:1 bis 1:1,1 entspricht. Bei Einsatz von aktiven Methylengruppen aufweisenden Blockierungsmitteln ist die Verwendung von basischen Katalysatoren, wie z.B. Diazabicyclooctan, Triethylamin, Alkalialkoholaten oder Alkaliphenolaten wie beispielsweise Natriumethylat oder Natriumphenolat vorteilhaft. Bei Verwendung von Blockierungsmitteln mit OH- oder NH-Gruppierungen kann die Katalyse der Blockierungsreaktion mit einem Metallsalz, wie beispielsweise Dibutylzinnlaurat oder Zinnoatoat von Vorteil sein.

Die Durchführung des letzten Reaktionsschrittes ist denkbar einfach: Im Rahmen des bereits angegebenen Zeit- und Temperaturbereichs kann die Reaktion solange durchgeführt werden, bis alle NCO-Gruppen verbraucht sind.

Obwohl es oft von besonderem Vorteil ist, auf organische Lösungsmittel völlig zu verzichten, können bei der Herstellung der erfindungsgemäß blockierten Polyisocyanate natürlich auch organische Lösungsmittel eingesetzt werden. Im Falle zähelastischer oder fester erfindungsgemäß blockierter Polyisocyanate ist die Mitverwendung organischer Lösungsmittel regelmäßig angebracht.

Bevorzugte organische Lösungsmittel umfassen unter anderem Ketone wie Aceton, Methylethylketon und Cyclohexanon, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ether und/oder Ester von Ethylenglykol und Propylenglykol wie Ethylenglykolmonomethyl- und -monoethylether, Ethylenglykolmonomethyl- und -monoethyletheracetat, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylester wie Essigsäureethyl- und -butylester, Amide wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon, Sulfolan, N-Methyl-caprolactam, Propylenglykoldiacetat, Benzin, Aromaten wie Benzol, Toluol und Xylole. Die Verwendung organischer Lösungsmittel, die NCO-reaktive Gruppen enthalten, wie z.B. Methanol, Ethanol n- oder Isopropanol, im Laufe der Herstellung der erfindungsgemäß blockierten Polyisocyanate wird nicht empfohlen. Die organischen Lösungsmittel können, falls gewünscht, aus den erfindungsgemäß blockierten Polyisocyanaten wieder entfernt werden, z.B. durch Destillation.

Die erfindungsgemäß blockierten Polyisocyanate eignen sich hervorragend zur Herstellung wässriger Dispersionen. Sie finden auch bevorzugt in dieser Form Verwendung. Der Gehalt dieser wässrigen Dispersionen an erfindungsgemäß blockierten Polyisocyanaten kann innerhalb weiter Grenzen schwanken und beträgt in der Regel 20 bis 80, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-%. Das Dispergieren der erfindungsgemäß blockierten Polyisocyanate kann durch Zugabe des blockierten Polyisocyanat zu Wasser erfolgen. Die Vereinigung erfolgt zweckmäßigerweise unter Rühren. Der Dispergiervorgang kann in Abwesenheit oder in Gegenwart organischer, vorzugsweise wassermischbarer, Lösungsmittel erfolgen. Als solche organischen Lösungsmittel eignen sich die oben genannten Lösungsmittel und zusätzlich auch jene Verbindungen, die

als Lösungsmittel wirken können und NCO-reaktive Gruppen tragen, wie z.B. Alkohole wie Methanol, Ethanol, n- und Isopropanol.

Die Verwendung - vorzugsweise wassermischbarer - organischer Lösungsmittel wird besonders dann bevorzugt, wenn die wäßrige Dispersion mehr als 50 Gew.-% erfindungsgemäßes blockiertes Polyisocyanat 5 enthalten soll. So kann man beispielsweise nach dem letzten Reaktionsschritt das erfindungsgemäß blockierte Polyisocyanat in einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel wie Isopropanol bis zu einem Gehalt an erfindungsgemäßem blockiertem Polyisocyanat von 80 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Summe von organischem Lösungsmittel und erfindungsgemäßem blockiertem Polyisocyanat lösen; die erhaltene organische Lösung läßt sich dann mit Wasser weiter verdünnen.

10 Man kann auf die Verwendung organischer Lösungsmittel beim Dispergieren auch oft verzichten, weil die erfindungsgemäßem blockierten Polyisocyanate mit Wasser meistens spontan Dispersionen bilden.

Die Temperatur beim Dispergieren kann im allgemeinen 20 bis 100, vorzugsweise 30 bis 80 °C betragen. Die erhaltenen wäßrigen Dispersionen enthalten die erfindungsgemäßem blockierten Polyisocyanate im allgemeinen als Teilchen mit einem mittleren Durchmesser  $d_{50}$  von 50 bis 500, vorzugsweise 100 bis 15 300  $\mu\text{m}$ .

Der mittlere Teilchendurchmesser  $d_{50}$  ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugen-Messungen (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid. Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782 - 796) oder mittels Elektronenmikroskopie und anschließende Teilchenauszählung (G. Kämpf, H. Schuster, Angew. Makromolekulare Chemie 14 (1970), 111 - 129) bestimmt 20 werden.

Wäßrige Dispersionen, welche die erfindungsgemäßem blockierten Polyisocyanate als disperse Phase enthalten, können bei Raumtemperatur eine Lagerstabilität von über 1 Jahr und bei 50 °C eine Lagerstabilität von über 12 Wochen erreichen.

Die erfindungsgemäßem blockierten Polyisocyanate können, vorzugsweise in Form ihrer wäßrigen Dispersionen, zur Textilhochveredelung und für die Hydrophob-/Oleophobausstattung von Textilien verwendet werden.

Die Textilhochveredelung umfaßt unter anderem die Knitterfestausstattung von Textilmaterialien aus natürlicher oder regenerierter Cellulose (Baumwolle, Viskose). Die Knitterfestausstattung hat zum Ziel, während des normalen Gebrauchs, vor allem aber auch beim Waschen und Trocknen, Dimension, Form 30 und glattes Aussehen weitgehend zu bewahren. Es gilt heute als gesichert, daß zu diesem Zweck die Cellulosefasern vernetzt werden müssen. Weil sich für die Textilindustrie Ausrüstungsmittel langfristig nur noch dann durchsetzen können, wenn sie aus wäßriger Flotte applizierbar sind, kommen für die Knitterfestausstattung nur wasserlösliche oder wasserdispergierbare Produkte in Frage. Bislang hat man als Knitterfestmittel vorzugsweise Methylolgruppen-tragende Verbindungen wie Dimethylolethylenharnstoff, Dimethylolhydroxyethylenharnstoff oder Harnstoff/- beziehungsweise Melamin/Formaldehyd-Kondensate verwendet. Seit jedoch die Formaldehyd-Diskussion auch solche Produkte umfaßt, die Formaldehyd in nur sehr geringen Mengen abspalten, wünscht man Knitterfestmittel, die frei von Methylolgruppen sind.

Man hat auch versucht, die für die Knitterfestigkeit notwendige Vernetzung der Cellulosefasern unter Verwendung von Polycarbonsäuren in Gegenwart von Katalysatoren zu bewerkstelligen (vergleiche z.B. EP-40 A 354 648). Durch dieses Verfahren werden allerdings Reiß- und Scheuerfestigkeit der so ausgerüsteten Cellulosefasern sehr negativ beeinträchtigt.

Auch der Einsatz unblockierter oder blockierter Polyisocyanate als Knitterfestmittel ist schon diskutiert worden (Textilveredelung 2 (1967), Nr. 7, 441 ff.; Textilveredelung 13 (1978), Nr. 11, 454 - 457; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol. 21, No. 1 (1982), 4-11). Die Verbesserung der Knitterfestigkeit läßt aber, vor 45 allem in Bezug auf Trockenknitterwinkel, Waschkrumpf und Selbstglättung, noch manche Wünsche offen.

Es hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßem blockierten Polyisocyanate die Nachteile des Standes der Technik nicht oder nur in geringerem Maße aufweisen und die Knitterfestmittel des Standes der Technik erfreulich übertreffen.

Die erfindungsgemäßem blockierten Polyisocyanate werden meist den wäßrigen Imprägnierflotten zugesetzt. Der Auftrag der Flotte kann, wie in der Textilindustrie üblich, beispielsweise durch Foulardieren, Pflatschen, Sprühen oder durch Schaumauflauf, erfolgen. Die Konzentration der erfindungsgemäßem blockierten Polyisocyanate kann innerhalb weiter Grenzen schwanken; sie richtet sich vor allem nach der Applikationsmethode. Bezogen auf auszurüstende Textilien, werden die Knitterfestmittel der Imprägnierflotte in der Regel in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-% zugesetzt. Der pH-Wert der Flotte wird im allgemeinen auf 4 55 bis 7, vorzugsweise 5 bis 6 eingestellt. Selbstverständlich kann die Flotte neben den erfindungsgemäßem blockierten Polyisocyanaten noch andere Zusätze wie Antistatika, Weichmachungsmittel, Schiebefestmittel, Hydrophobierungsmittel wie Polysiloxane und dergleichen enthalten.

Das Trocknen der mit der Imprägnierflotte behandelten Textilien erfolgt zweckmäßigerweise bei 80 bis 110 °C; anschließend empfiehlt sich ein weiteres Aufheizen auf 130 bis 200 °C für 30 sec bis 6 Minuten, damit die blockierten Isocyanatgruppen zur Reaktion gebracht werden und danach dann die ihnen eigene Knitterfestwirkung entwickeln können.

5 Die erfindungsgemäßen blockierten Polyisocyanate sind aufgrund ihrer hydrophilen Gruppen nicht nur in Wasser selbstdispersierbar, sondern sie können auch als Emulgatoren für hydrophobe Stoffe wirken. Diese Eigenschaft macht sie in Kombination mit wasser- und ölabweisenden Produkten als Textilausrüstungsmittel brauchbar, die es erlauben, Textilfasern hydrophob und oleophob (also wasser-, schmutz- und ölabweisend) auszurüsten.

10 Von modernen Textilmaterialien, die z.B. als Möbelbezugsstoffe oder als textiler Bodenbelag Verwendung finden, erwartet der Verbraucher günstige Eigenschaften in Hinblick auf ihre mechanische Beanspruchbarkeit, also ihre statische und dynamische Belastbarkeit und eine Unempfindlichkeit gegen Wasser, Öl und/oder Schmutz.

15 Ein großes Problem bei Textilien mit dreidimensionaler Struktur, die durch Schlingen oder aufgeschnittenen Schlingen (= Velours) eine bestimmte Oberflächenstruktur besitzen und einer starken Beanspruchung während des Gebrauchs ausgesetzt sind, ist die Erhaltung der Sauberkeit über einen längeren Zeitraum.

Dazu müssen zwangsläufig entstandene Verschmutzungen leicht und soweit entfernt werden, daß keine oder nur geringe Rückstände auf dem Material verbleiben, die es optisch nicht oder nur unwesentlich beeinträchtigen.

20 Schmutzsubstanzen können von z.B. folgender Zusammensetzung und Konsistenz sein; Öl und ölenthaltende Substanzen, flüssige, wässrige angefärbte Substanzen, anorganische trockene pigmentartige Substanzen (Straßenstaub), wässrige Suspensionen derselben und Mischungen der genannten Substanzen.

25 Das Prinzip einer Schutzausrüstung besteht darin, daß durch das Ausrüstungsmittel den Textilien hydrophobe und oleophobe Eigenschaften verliehen werden, die das Einsinken von flüssigen Verschmutzungen verhindern. Trockenschmutz haftet nicht an den Fasern und kann z.B. durch Staubsaugen leicht entfernt werden.

30 Eine bedeutende Klasse solcher Hydrophobier- und/oder Oleophobiermittel für Textilausrüstungen stellen die hochfluorierten organischen Verbindungen (meist Fluorcarbonharze) dar. Es hat sich nun gezeigt, daß Mittel enthaltend solche fluorierten Hydrophobier-/Oleophobiermittel und erfindungsgemäße blockierte Polyisocyanate den mit diesen Mitteln ausgerüsteten Textilien überraschenderweise eine wünschenswerte Kombination überragender Eigenschaften verleihen, und zwar

(i) eine Hydrophob-/Oleophobausstattung mit hoher Beständigkeit bei wiederholtem Waschen und Reinigen,

(ii) eine weiter verbesserte Trockenschmutzabweisung und

35 (iii) eine erleichterte Fleckenauswaschbarkeit ("soil release") und einen verbesserten Schutz gegen "Waschvergrauung" ("soil redeposition"), also gegen den Niederschlag von Schmutz aus der Waschflotte auf das Textil.

Der Begriff "Hydrophob-/Oleophobausstattung" im Sinne der Erfindung umfaßt die Ausrüstung mit erfindungsgemäßen blockierten Polyisocyanaten und fluorierten organischen Verbindungen unabhängig davon, welche der Eigenschaften (i) bis (iii) im Vordergrund stehen.

40 Bevorzugte fluorierte organische Verbindungen für die Hydrophob-/Oleophobausstattung besitzen im allgemeinen Fluorgehalte von 0,2 bis 65, vorzugsweise von 1 bis 35 Gew.-%, wobei das Fluor in Perfluor-C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-alkylgruppen, die außer Fluoratomen pro 2 C-Atome maximal 1 Wasserstoff- oder Chloratom enthalten, gebunden ist; die Perfluoralkylkette kann durch Sauerstoffatome unterbrochen sein. Die Perfluoralkylgruppen können Bestandteil monomerer oder polymerer Verbindungen sein, die regelmäßig wasserunlöslich sind. Beispiele für derartige Verbindungen umfassen Perfluoralkylgruppen enthaltende Polyacrylate (vergleiche z.B. DE-AS 1 595 017 und 1 595 018, DE-OS 2 939 549, DE-AS 2 134 978, 2 660 200, 1 106 960 und 1 745 089), Perfluoralkylgruppen enthaltende Urethane und Polyurethane (vergleiche z.B. DE-OS 1 468 295, DE-AS 1 794 356, DE-PS 2 702 305, DE-AS 1 795 261, DE-OS 1 956 198), Perfluoralkylgruppen enthaltende Ester aromatischer und aliphatischer Di- und Polycarbonsäuren (vergleiche z.B. DE-OS 3 002 369, EP-A 19 732, DE-OS 3 119 071 und 2 015 332). Bevorzugte fluorierte organische Verbindungen sind (meist handelsübliche) Perfluoralkylpolymerisate aus der Reihe der perfluoralkylgruppenhaltigen Styrol-, Vinyl-, Vinyliden-, Acryl-, Methacryl- und  $\alpha$ -Chloracrylpolymerisate. Beispiele für diese Produkte sind Homopolymerisate und Copolymerisate folgender Verbindungen:

55 C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CC(CH<sub>3</sub>) = CH<sub>2</sub>

C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CC(CH<sub>3</sub>) = CH<sub>2</sub>

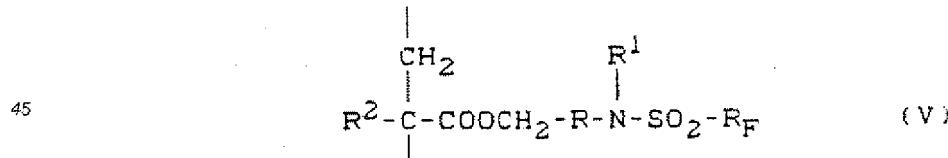
C<sub>9</sub>F<sub>19</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CCH = CH<sub>2</sub>

C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>CC(CH<sub>3</sub>) = CH<sub>2</sub>

$C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_2H_4O_2CCH = CH_2$   
 $C_8F_{17}CON(C_2H_5)C_2H_4O_2CC(CH_3) = CH_2$   
 $C_8F_{17}C_2H_4O_2CC(CH_3) = CH_2$   
 $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)COC(CH_3) = CH_2$   
5  $C_8F_{17}C_2H_4O_2CCH = CHCO_2C_2H_4C_8H_{17}$   
 $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)C_2H_4OCOCH = CH_2$   
 $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_{11}H_{22}OCOCH = CH_2$   
 $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_{10}H_{20}OCOCH = CH_2$   
 $C_8F_{17}SO_2N(CH_3)C_{11}H_{22}OCOC(CH_3) = CH_2$   
10  $C_5F_{11}CH_2OCOC(CH_3) = CH_2$   
 $C_7F_{15}CH_2OCOC(CH_3) = CH_2$   
 $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)C_2H_4COOCH = CH_2$   
 $C_7F_{15}C_3H_6COOCH = CH_2$   
 $C_4F_9COOCH_2CH = CH_2$   
15  $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)COCH = CH_2$   
 $C_7F_{15}CH_2OCCH = CHCO_2CH_2C_7F_{15}$   
 $C_8F_7CH_2O_2OCF = CH_2$   
 $C_3F_7CH_2O_2CCF = CF_2$   
 $(C_8F_7)_3CCH_2O_2CCH = CH_2$   
20  $C_8F_{17}(CH_2)_3O_2CCH = CH_2$   
 $C_8F_{17}COCH_2CH_2CH_2O_2CCH = CH_2$   
 $C_8F_{17}(CH_2)_{11}O_2CC(CH_3) = CH_2$   
 $C_8F_{17}SO_2CH_2CH_2O_2CCH = CH_2$   
 $C_8F_{17}SOCH_2CH_2O_2CCH = CH_2$   
25  $C_8F_{17}CON(C_2H_5)(CH_2)_2O_2CC(CH_3) = CH_2$   
 $C_{12}F_{25}SO_2NH(CH_2)_{11}O_2CC(CH_3) = CH_2$   
 $C_{12}F_{25}SO_2C_6H_4CH = CH_2$   
N-Butylperfluorooctansulfonamidoethylacrylat,  
N-Ethylperfluorooctansulfonamidoethylmethacrylat,  
30 N-Methylperfluorobutansulfonamidoethylacrylat,  
N-Ethylperfluorooctansulfonamidoethyl- $\alpha$ -chloracrylat,  
1,1-Dihydroperfluorhexylacrylat,  
1,1-Dihydroperfluordecylmethacrylat,  
1,1-Dihydroperfluorooctyl- $\omega$ -chloracrylat,  
35 3-(Perfluoroctyl)-propylacrylat,  
2-(Perfluorheptyl)-ethylmethacrylat,  
11-(Perfluorooctyl)-undecylacrylat und  
3-(Perfluorheptyl)-propylchloracrylat.

Bevorzugte fluorierte organische Verbindungen sind z.B. Homo- und Copolymerisate mit wiederkehrenden

40 den Einheiten der Formel



worin

50  $\text{R}$   $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkylen}$ ,  
 $\text{R}_F$  Perfluor- $\text{C}_4\text{-C}_{12}\text{-alkyl}$ ,  
 $\text{R}^1$   $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$  und  
 $\text{R}^2$  Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

55 Copolymerisate mit wiederkehrenden Einheiten der Formel V können als weitere Monomere z.B. Styrol, Vinylacetat und/oder Vinylchlorid einpolymerisiert enthalten. Derartige Homo- und Copolymerisate werden beispielsweise in der US-PS 28 03 615 beschrieben.

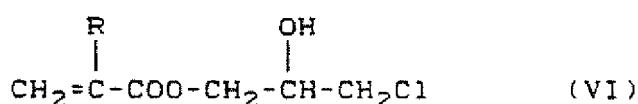
Weitere bevorzugte fluorierte organische Verbindungen sind z.B. Copolymerisate aus Fluoralkyl(meth)-acrylaten und N-Methylo(meth)acrylamid. Derartige Copolymerisate werden beispielsweise in der DE-AS 14

19 505 beschrieben.

Weitere bevorzugte fluorierte organische Verbindungen sind z.B. Copolymerisate aus Perfluoralkylgruppen enthaltenden Monomeren, Hydroxylgruppen enthaltenden Monomeren wie z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylat oder Hydroxypropyl(meth)acrylat und gegebenenfalls weiteren polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren. Derartige Copolymerisate werden beispielsweise in der DE-AS 15 95 017 beschrieben.

Weitere bevorzugte fluorierte organische Verbindungen sind z.B. Copolymerisate aus Fluoralkylgruppen enthaltenden Monomeren, Verbindungen der Formel

10



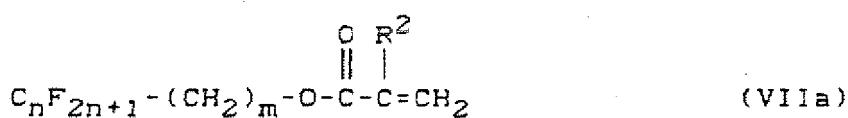
15

worin R Wasserstoff oder Methyl bedeutet, und gegebenenfalls weiteren polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren wie z.B. (Meth)-Acrylsäure und ihren Alkylestern (wie Stearyl(meth)acrylat). Derartige Copolymerisate werden beispielsweise in der DE-OS 29 39 549 beschrieben.

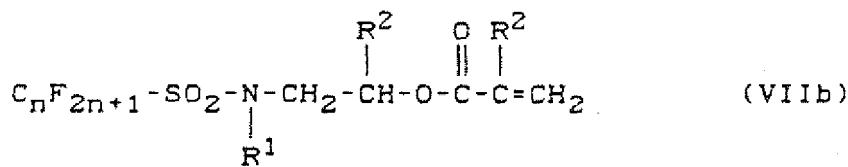
20 Weitere bevorzugte fluorierte organische Verbindungen sind z.B. Perfluoralkylreste enthaltende reaktive Homo- und Copolymerisate, die als reaktive Gruppen Hydroxylgruppen oder  $\text{C}_1\text{-C}_3$ -Alkoxygruppen tragen. Derartige Homo- und Copolymerisate werden beispielsweise in der EP-A 198 309 beschrieben.

Besonders bevorzugte fluorierte organische Verbindungen sind Homo- und Copolymerisate aus Verbindungen der Formeln

25

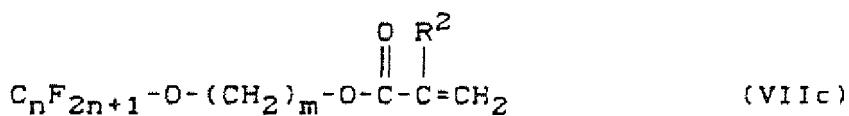


30



sowie

40



45

worin

50  $\text{R}^1$   $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl, vorzugsweise  $\text{C}_1\text{-C}_2$ -Alkyl,

$\text{R}^2$  Wasserstoff oder Methyl,

$m$  eine ganze Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 2, und

$n$  eine ganze Zahl von 4 bis 12, vorzugsweise von 6 bis 8, bedeuten.

Besonders geeignete perfluoralkylgruppenfreie Monomere sind einerseits Verbindungen der Formel

55



worin

10  $\text{R}^3$  für Wasserstoff, Methyl oder Fluor, vorzugsweise für Wasserstoff oder Methyl, und  
 $\text{R}^4$  für einen  $\text{C}_8\text{-C}_{22}\text{-}$ , vorzugsweise  $\text{C}_{12}\text{-C}_{22}\text{-}$ Alkyl- oder -Alkenylrest stehen.

Beispiele solcher polymerisierbaren Monomeren VIII umfassen beispielsweise Acryl- und Methacrylsäureester von Behenylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Nonyl- und Octylalkohol einschließlich der Isomergemische solcher Alkohole.

Besonders geeignete perfluoralkylgruppenfreie Monomere sind andererseits Verbindungen der Formeln

15



20



25

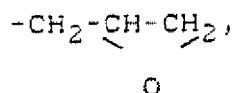


30

worin

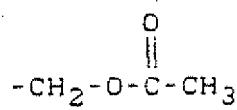
35  $\text{R}^3$  Wasserstoff, Methyl oder Fluor,  
 $\text{R}^5$   $\text{C}_1\text{-C}_7\text{-Alkyl}$ ,  
 $\text{R}^6$   $\text{C}_1\text{-C}_7\text{-Alkyl}$ ,

40



45  $-\text{CH}_2\text{-OH}$ ,  
 $-\text{CH}_2\text{-OCH}_3$  oder

46



50

$\text{R}^7$  H,  $\text{CH}_3$ , F oder Cl,  
 $\text{R}^8$  Cl, F,  $\text{OR}^1$ , Phenyl,

55



5

oder CN und

$\text{R}^9$  C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl

bedeuten.

10 Besonders bevorzugte Monomere (IX) sind Vinylester wie Vinylacetat und Vinylpropionat sowie Acryl- und Methacrylsäureester von C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoholen.

Besonders bevorzugte Copolymerisate dieser Art enthalten copolymerisierte Einheiten der verschiedenen Monomeren in folgenden Mengenverhältnissen:

Perfluoralkylmonomere der Formeln (VII) 15 bis 70, vorzugsweise 25 bis 60 Gew.-%,

15 Monomere der Formel (VIII) 5 bis 50, vorzugsweise 10 bis 45 Gew.-%,

Monomere der Formel (IX) 15 bis 65, vorzugsweise 20 bis 55 Gew.-%.

Derartige Homo- und Copolymerisate und Verfahren zu ihrer Herstellung werden beispielsweise in den DE-OS 39 35 859 und 40 12 630 beschrieben.

20 Für die Zwecke der Textilausrüstung können die fluorierten organischen Verbindungen und die erfindungsgemäßen blockierten Polyisocyanate in einem Gewichtsverhältnis von 12:1 bis 1:1, vorzugsweise 6:1 bis 2:1 (jeweils bezogen auf Feststoff) eingesetzt werden.

Die oben unter (i) erwähnte wasch- und reinigungsbeständige Hydrophob-/Oleophobausrustung ist besonders für Oberbekleidung, Markisen und Textilien allgemeiner Art von Bedeutung.

25 Die oben unter (ii) erwähnte verbesserte Trockenschmutzabweisung ist besonders für Teppiche wichtig.

Nach einer bevorzugten Ausführungform werden besonders vorteilhafte schmutzabweisende Eigenschaften erhalten, wenn man als fluorierte organische Komponente eine Mischung aus

30 A) 50 bis 80 Gew.-Teilen einer wässrigen kolloidalen Suspension von Organosilsesquioxanen aus Einheiten der Formel  $\text{RSiO}_{3/2}$  (R = gegebenenfalls substituierter Alkyl- beziehungsweise Arylrest mit bis zu 7 Kohlenstoffatomen) und/oder von Cokondensaten aus Hydrolysaten von Tetraalkoxysilanen mit Organotrialkoxysilanen mit  $\text{RSiO}_{3/2}$  beziehungsweise  $\text{SiO}_2$ -Einheiten in Form eines Sols und

35 B) 20 bis 50 Gew.-Teilen einer wässrigen Dispersion einsetzt, die ihrerseits 5 bis 65 Gew.-% Fluorgruppenhaltiges Polymer mit einem Fluorgehalt von 0,2 bis 40 Gew.-% aufweist.

Als Komponente A) können Organosilsesquioxane, wie sie z.B. in der DE-AS 1 594 985 oder in der DE-OS 3 004 824 beschrieben sind, eingesetzt werden. Diese werden hergestellt, indem man z.B. Silane der

35 Formel R-Si(OR')<sub>3</sub> alleine oder zusammen mit Silanen (Si(OR')<sub>4</sub>), worin R substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, dessen Substituenten Halogenatome, Amino-, Mercapto- und Epoxygruppen sein können und bis zu 95 % der Reste R Methyl sind und R' einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, zu einem Gemisch aus Wasser, einer Puffersubstanz, einem oberflächenaktiven Mittel und gegebenenfalls einem organischen Lösungsmittel unter Bewegung und unter sauren oder basischen Bedingungen zugegeben werden.

40 Durch die gleichzeitige Hydrolyse der Silane entstehen Mischpolymerisate der Silsesquioxane, worin die Einheiten in Blockform oder statistisch verteilt vorliegen können. Die bevorzugte Menge an zugesetztem Silan der Formel Si(OR')<sub>4</sub> beträgt 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Silane.

45 Derartige Mischungen aus A und B zur Textilausrüstung werden beispielsweise in der DE-OS 33 07 420 beschrieben. Auch hier gilt selbstverständlich das oben empfohlene Gewichtsverhältnis von fluorierter organischer Verbindung zu erfindungsgemäßem blockiertem Poiyisocyanat von 12:1 bis 1:1, vorzugsweise 6:1 bis 2:1.

Die oben unter (iii) erwähnte Fleckenauswaschbarkeit und der erhöhte Schutz gegen Waschvergrauung 50 ist insbesondere für Tischwäsche, aber auch für Arbeitskleidung wichtig.

Die erfindungsgemäß blockierten Polyisocyanate werden in Kombination mit wasser- und ölabweisenden Fluorcarbonharzen, wie oben erwähnt, vorzugsweise in Form ihrer wässrigen Dispersion appliziert.

Selbstverständlich können den Ausrüstungsflossen zur Hydrophob- und Oleophobausrustung weitere übliche Textilhilfsmittel zugesetzt werden (siehe hierzu Chwala/Anger, "Handbuch der Textilhilfsmittel",

55 Verlag Chemie, Weinheim, 1977 und Rath, "Lehrbuch der Textilchemie", Springer-Verlag, Heidelberg, 1963), beispielsweise

- Knitterfrei- und Weichmachungsmittel, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Katalysatoren,
- Flammhemmmittel,

- Appreturmittel,
- Hydrophobiermittel auf Basis
  - d) Paraffin/Metallsalz-(insbesondere Zirkonsalz)Emulsionen,
  - β) Fettsäure/Melamin/Formaldehyd-Kondensat/Paraffin-Mischungen,
  - x) Polydimethylsiloxan- und Wasserstoffmethylsiloxan-Emulsionen.

5 Der Zusatz dieser Textilhilfsmittel erfolgt üblicherweise bei der Herstellung der Ausrüstungsflotten, ist selbstverständlich aber auch als Bestandteil der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyisocyanaten oder im Rahmen der Herstellung der fluorierten organischen Verbindungen denkbar.

10 Die textilen Substrate können in beliebiger Form, z.B. als Filamente, Fasern, Garne, Vliese, Gewebe, Gewirke oder Gestrücke vorliegen.

15 Die fluorierten organischen Verbindungen werden im allgemeinen so appliziert, daß eine Feststoffauftragung von 0,5 bis 35 g pro kg ausgerüstetem Textilgut erreicht wird. Bei Synthesefasern mit Einzeltitern über 1,2 dtex pro Filament ist der Auftrag vorzugsweise 0,5 bis 25 g/kg, bei Synthesefasern mit Titern unter 1,2 dtex pro Filament (Mikrofasern) und bei cellulösischen Fasern sowie bei Keratinfasern und Mischungen dieser Fasern untereinander werden vorzugsweise 10 bis 35 g/kg aufgetragen.

20 Der Auftrag kann in der in der Textilindustrie üblichen Weise durch Pflatschen, Foulardieren, Sprühen, Schaumauftrag oder Ausziehverfahren erfolgen. Diese Verfahren sind dem Fachmann geläufig, in der Literatur beschrieben und bedürfen daher keiner besonderen Erläuterung. Die Dispersion der infragekommen-25 den fluorierten organischen Verbindungen sind auf wässriger Basis aufgebaut, können aber zur Verbesserung der Dispersionsstabilität oder produktionstechnisch bedingt geringe Mengen organischer Lösungsmittel enthalten.

25 Zur Vernetzung ist ein Ausheizen der Artikel erforderlich, wobei zunächst das Wasser verdampft und anschließend die Vernetzungsreaktion eintritt. Im allgemeinen erfolgt die Aushärtung im Temperaturbereich von 80 bis 180, vorzugsweise 100 bis 150°C. Es werden so hochwertige, hydrophob und oleophob ausgerüstete textile Materialien mit ausgezeichneter Wasch- und (chem.) Reinigungsbeständigkeit erhalten, die überraschenderweise überragende Nichtwiederanschmutzfähigkeits-Eigenschaften und eine deutlich verbesserte Fleckenauswaschbarkeit aufweisen.

30 Die Prozentangaben in den nachfolgenden Beispielen sind, soweit nicht anderslautend vermerkt, Gewichtsprozente und beziehen sich auf den Feststoffanteil der Verfahrensprodukte.

### Beispiele

#### Ausgangsprodukte:

#### Polyether 1

Auf n-Butanol gestarteter, monofunktioneller Ethylenoxid/Propylenoxid-Polyether vom Molekulargewicht 2150. Gehalt an Ethylenoxid-Einheiten 80 %.

#### Polyether 2

Auf 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan gestarteter monofunktioneller Ethylenoxid-Polyether vom Molekulargewicht 1210.

#### Polyether 3:

Bifunktioneller auf Propylenglykol gestarteter Propylenoxid/Ethylenoxid-Polyether vom Molekulargewicht 2000 (mit 25 % eingebauten Ethylenoxideinheiten).

#### Polyether 4:

Bifunktioneller auf Propylenglykol gestarteter Propylenoxid/Ethylenoxid-Polyether vom Molekulargewicht 4000 (mit 20 % eingebauten Ethylenoxideinheiten).

#### Polyether 5:

Bifunktioneller auf Propylenglykol gestarteter Propylenoxidpolyether vom Molekulargewicht 1000.

Polyether 6:

Polyethylen glykol vom Molekulargewicht 3400.

5 Polyether 7:

Polyethylen glykol vom Molekulargewicht 6000.

10 Polyol 8:

Glycerinmonostearat

15 Polyether 9:

15 Bifunktioneller auf Propylenglykol gestarteter Propylenoxidpolyether vom Molekulargewicht 2000.  
Alle verwendeten Polyole wurden azeotrop entwässert.

20 Polyisocyanat 1

20 Hergestellt durch Umsetzung von Trimethylolpropan mit überschüssigem Tolyliendiisocyanat (Mischung von 2,4- und 2,6-Isomeren im Gew.-Verhältnis 80:20), Abdestillieren des überschüssigen Monomeren und Lösen des Reaktionsproduktes in Essigsäureethylester. NCO-Gehalt: 12,8 %, Festkörpergehalt: 75 %.

25 Polyisocyanat 2

25 Biuretpolyisocyanat auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan, welches im wesentlichen aus N,N',N"-Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret und dessen höheren Homologen besteht, mit einem NCO-Gehalt von 21,0 %, einem Gehalt an monomerem 1,6-Diisocyanatohexan von unter 0,5 %, einer Viskosität bei 28 °C von 8500 mPa.s und einer mittleren NCO-Funktionalität von ca. 3,3.

30 Polyisocyanat 3

30 Durch Trimerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen von 1,6-Diisocyanatohexan hergestelltes, Isocyanatgruppen aufweisendes Polyisocyanat, welches im wesentlichen aus Tris-(6-isocyanatohexyl)-Isocyanurat und dessen höheren Homologen besteht, mit einem NCO-Gehalt von 21,6 %, einem Gehalt an monomeren Diisocyanat von unter 0,3 %, einer Viskosität bei 28 °C von 1700 mPa.s und einer mittleren NCO-Funktionalität von ca. 3,3.

35 Sulfonatdiol

40 Propoxyliertes Addukt aus Buten-2-diol-1,4 und Natriumhydrogensulfit vom Molekulargewicht 425, 70%ig gelöst in Toluol.

45 Beispiel 1

211,2 g Polyisocyanat 1 werden vorgelegt und bei Raumtemperatur mit 64,3 g Polyether 1 versetzt. Bei einer Raumtemperatur von 22 - 42 °C tropft man innerhalb einer Stunde 28,3 g Butanonoxim zu. Anschließend gibt man bei 60 °C 4,3 mg p-Toluolsulfonsäuremethylester (gelöst in 10 ml Ethylacetat) und 50 9,1 g Sulfonatdiol zu. Nach 30 Minuten unter Rühren bei dieser Temperatur werden innerhalb 60 Minuten 42,4 g Butanonoxim zugetropft. Nach 5 Minuten ist laut IR-Spektrum das Prepolymer NCO-negativ. Bei 60 - 65 °C wird nun zügig (3-5 Minuten) mit 760 ml entsalztem Wasser dispergiert. Das Lösungsmittel (Toluol/Ethylacetat) wird im Vakuum abdestilliert. Man erhält eine feinteilige Dispersion mit den folgenden Daten

55 Sulfonat: 0,4 % = 5 meq/100 g Fertigprodukt  
Ethylenoxid: 18,0 %  
Feststoff 30,0 %  
pH-Wert: 6-7

Beispiel 2

255,2 g Polyisocyanat 1 werden bei Raumtemperatur mit  
 35,7 g Polyether 1 und 37 ml Ethylacetat gemischt und 1 Stunde bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf  
 5 60 °C werden nacheinander  
 10 mg p-Toluolsulfonsäuremethylester und  
 11,4 g Sulfonatdiol zugegeben. Nach 30 Minuten bei 60 °C werden innerhalb ca. 30 Minuten  
 64,9 g Butanonoxim bei 60 °C - 70 °C zugetropft, anschließend 10 Minuten bei 70 °C nachgerührt und mit  
 700 ml entsalztem Wasser dispergiert. Man erhält nach Abdestillieren des organischen Lösungsmittels eine  
 10 feinteilige stabile Dispersion.

Daten:

Sulfonat: 0,5 % = 6,25 meq/100 g  
 Fertigprodukt  
 Feststoff: 30,0 %  
 75 pH-Wert: 6-7

Beispiel 3

Man arbeitet analog Beispiel 2 unter Verwendung folgender Mengen:  
 20 261,6 g Polyisocyanat 1  
 28,6 g Polyether 1  
 9,1 g Sulfonatdiol  
 68,8 g Butanonoxim  
 10 mg p-Toluolsulfonsäuremethylester  
 25 700 ml entsalztes Wasser

Daten:

Sulfonat: 0,4 % = 5 meq/100 g Fertigprodukt  
 Ethylenoxid: 9,0 %  
 Feststoff: 30,0 %  
 30 pH-Wert: 6-7

Beispiel 4

129 g Polyisocyanat 2,  
 35 20 g Polyether 1 und  
 6,4 g Sulfonatdiol werden bei Raumtemperatur vorgelegt und 1 Stunde bei 95 °C gerührt. In der Abkühlphase wird bei 90 °C mit 1 Tropfen Zinn-II-octoat katalysiert. Bei 70 °C wird mit  
 56,5 g Butanonoxim ca. 30 Minuten umgesetzt und nach 10 Minuten Nachröhren mit  
 490 ml entsalztem Wasser dispergiert und 1 Stunde nachgerührt. Man erhält eine feinteilige Dispersion.  
 40 Daten:  
 Sulfonat: 0,4 % = 5 meq/100 g Fertigprodukt  
 Ethylenoxid: 8,0 %  
 Feststoff: 30,0 %  
 pH-Wert: 6-7

Beispiel 5

178 g Polyisocyanat 3,  
 35,7 g Polyether 1 und  
 50 9,1 g Sulfonatdiol werden bei Raumtemperatur vorgelegt und 1 Stunde bei 95 °C gerührt. In der Abkühlphase wird bei 90 °C mit 1 Tropfen Zinn-II-octoat katalysiert. Bei 70 °C wird mit  
 79,2 g Butanonoxim ca. 30 Minuten umgesetzt und nach 10 Minuten Nachröhren mit  
 700 ml entsalztem Wasser dispergiert und 1 Stunde nachgerührt. Man erhält eine stabile Dispersion.  
 Daten:  
 55 Sulfonat: 0,4 % = 5 meq/100 g Fertigprodukt  
 Ethylenoxid: 10,0 %  
 Feststoff: 30,0 %  
 pH-Wert: 6-7

Beispiel 6

253,3 g Polyisocyanat 1 werden bei Raumtemperatur mit  
 39,8 g Polyether 2 und 37 ml Ethylacetat gemischt und 1 Stunde bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf  
 5 60 °C werden nacheinander  
 10,0 mg p-Toluolsulfonsäuremethylester und  
 6,9 g Sulfonatdiol zugegeben. Nach 30 Minuten bei 60 °C werden innerhalb 30 Minuten  
 65,4 g Butanonoxim bei 60 °C-70 °C zugetropft, anschließend 10 Minuten bei 70 °C nachgerührt und mit  
 10 1100 ml entsalztem Wasser dispergiert. Man erhält nach Abdestillieren des organischen Lösungsmittels  
 eine stabile Dispersion.

Daten:

Sulfonat: 0,3 % = 3,75 meq/100 g Fertigprodukt  
 Feststoff: 27,0 %  
 pH-Wert: 6-7

75

Beispiel 7

241,1 g Polyisocyanat 1 werden bei Raumtemperatur mit  
 53,6 g Polyether 1 und 44 ml Ethylacetat gemischt und 1 Stunde bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf  
 20 70 °C versetzt man mit  
 4,8 g Dimethylolepropionsäure. Nach 45 Minuten bei 70 °C wird mit  
 3,44 g Triethylamin versetzt und innerhalb ca. 15 Minuten  
 57,4 g Butanonoxim bei 70 °C zugetropft, anschließend 5 Minuten bei 70 °C nachgerührt und mit  
 25 700 ml entsalztem Wasser dispergiert. Man erhält nach Abdestillieren des organischen Lösungsmittels eine  
 stabile Dispersion.

Daten:

Carboxylat: 0,5 % = 11,4 meq/100 g Fertigprodukt  
 Ethylenoxid: 15,0 %  
 Feststoff: 30,0 %  
 30 pH-Wert: 6-7

Beispiel 8

176,1 g Polyisocyanat 2 werden bei Raumtemperatur mit  
 42,9 g Polyether 1 und  
 4,8 g Dimethylolepropionsäure gemischt und 1 Stunde bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 90 °C versetzt  
 man mit 1 Tropfen Zinn-II-octoat. Nach Abkühlen auf 65 °C wird mit  
 3,44 g Triethylamin versetzt und innerhalb ca. 30 Minuten  
 72,8 g Butanonoxim bei 70 °C zugetropft, anschließend 5 Minuten bei 70 °C nachgerührt und mit  
 40 700 ml entsalztem Wasser dispergiert. Man erhält eine feinteilige stabile Dispersion.

Daten:

Carboxylat: 0,5 % = 11,4 meq/100 g Fertigprodukt  
 Ethylenoxid: 12,0 %  
 Feststoff: 30,0 %  
 45 pH-Wert: 6-7

Beispiel 9

176 g Polyisocyanat 2 werden bei Raumtemperatur mit  
 43 g Polyether 1 gemischt und 1 Stunde bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 70 °C versetzt man mit  
 50 2,4 g N-Methyldiethanolamin und nach 1 Stunde wird in 30 Minuten  
 76,1 g Butanonoxim bei 70 °C zugetropft, anschließend 15 Minuten bei 70 °C nachgerührt und mit  
 20 ml einer 1n Perchlorsäure in  
 80 g Wasser versetzt. Nach 10 Minuten wird mit  
 55 600 ml entsalztem Wasser dispergiert. Man erhält eine feinteilige stabile Dispersion.

Daten:

N<sup>+</sup> : 9,4 meq/100 g Fertigprodukt  
 Ethylenoxid : 11,6 %

Feststoff : 30,0 %  
 pH-Wert : 3,9

### Beispiel 10

5

Man verfährt analog Beispiel 9, setzt aber nach der Reaktion mit Butanonoxim mit 2,3 g (18mMol) Dimethylsulfat um. Nach 1 Stunde Reaktionszeit bei 65 °C wird mit 700 g Wasser dispergiert. Das lösungsmittelfrei hergestellte Produkt ist ein lagerstabile, feinteilige Dispersion.

10

Daten:  
 N<sup>o</sup> : 8,4 meq/100 g Fertigprodukt  
 Ethylenoxid: 11,4 %  
 Feststoff : 30,0 %  
 pH-Wert : 5,2

75

### Beispiel 11

Beispiel 10 wird wiederholt. Man verwendet jedoch statt Dimethylsulfat 2 g Benzylchlorid. Das stabile Endprodukt hat eine etwas größere mittlere Teilchengröße. Bei sonst gleichen Daten beträgt der Gehalt an N<sup>o</sup> jetzt 7,3 meq/100 g Fertigprodukt.

### Vergleichsbeispiel 1

Man verwendet die gleichen Einsatzmengen wie in Beispiel 2, verfährt aber folgendermaßen:  
 25 Polyisocyanat 1 wird auf 50 °C erwärmt und innerhalb 30 Minuten mit Butanonoxim blockiert, wobei die Temperatur auf 67 °C ansteigt. Nach Abkühlen auf 60 °C werden nacheinander Polyether 1, p-Toluolsulfonsäuremethylester und Sulfonatdiol zugegeben. Nach 2 Stunden Röhren bei 70 °C ist im IR-Spektrum kein NCO-Gehalt mehr nachzuweisen. Anschließend wird mit entsalztem Wasser dispergiert. Man erhält nach Abdestillieren des organischen Lösungsmittels eine grobe, sofort sedimentierende Suspension, die erbsengroße Partikel enthält.

Daten: (theoretisch)  
 Sulfonat: 0,5 % = 6,25 meq/100 g Fertigprodukt  
 Ethylenoxid: 10,0 %  
 pH-Wert: 6-7 (Serum).

35 Das Material ist für eine erfindungsgemäße Verwendung absolut ungeeignet. Wegen der Wichtigkeit wurde dieser Vergleichsversuch am nächsten Tag von einer anderen Person wiederholt. Das Ergebnis war identisch (schlecht). Das Vergleichsbeispiel zeigt deutlich, daß nur die erfindungsgemäße Reihenfolge der Verfahrensschritte lagerstabile Dispersionen ergibt.

### Vergleichsbeispiel 2

Das Beispiel 8 der DE-OS 2 456 469 wurde nachgearbeitet. Man erhielt eine feinteilige Dispersion.

Daten:  
 Sulfonat: 2,1 % = 26,3 meq/100 g Fertigprodukt  
 45 Feststoff: 33,0 %  
 pH-Wert: 7-8

### Beispiel 12

50 300 g (1,57 Mol) Polyisocyanat 3 werden bei Raumtemperatur mit 200 g (0,09 Mol) Polyether 1 und 13,1 g (0,1 Mol) Hydroxymethylmorpholin versetzt. Die Mischung wird unter Röhren auf 105 °C erwärmt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf 60 °C wird der NCO-Gehalt bestimmt (theor. 11,3 % / gef. 11,0 %) und dann wird mit 10 g Dimethylsulfat versetzt. Nach 30 Minuten bei 60 °C wird mit 394 g (1,474 Mol) wässriger 39%iger Natriumhydrogensulfatlösung versetzt, 10 Minuten nachgerührt und anschließend innerhalb ca. 5 Minuten mit 1315 ml entsalztem Wasser dispergiert. Die so erhaltene Dispersion wird 7 Stunden bei 40 °C nachgerührt und anschließend bei Raumtemperatur entgast. Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 %, dem pH-Wert 5,9 und einem Gehalt an quartärem Stickstoff von 15,6 meq/100 g Fertigprodukt.

Beispiel 13

300 g (1,57 Mol) Polyisocyanat 3 werden bei Raumtemperatur mit 200 g (0,09 Mol) Polyether 1 und 14,3 g (0,1 Mol) Hydroxpropylmorpholin versetzt. Die Mischung wird unter Rühren auf 105 °C erwärmt und 5 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf 60 °C wird der NCO-Gehalt bestimmt (theor. 11,1 % / gef. 10,8 %), und dann wird mit 10 g Dimethylsulfat versetzt. Nach 30 Minuten bei 60 °C wird mit 397,3 g (1,490 Mol) 39%iger wäßriger Natriumhydrogensulfatlösung versetzt, 10 Minuten nachgerührt und anschließend innerhalb ca. 5 Minuten mit 1318 ml entsalztem Wasser dispergiert. Die so erhaltene Dispersion wird 7 Stunden bei 40 °C nachgerührt und anschließend bei Raumtemperatur entgast. Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 %, dem pH-Wert 5,9 und einem Gehalt an quartärem Stickstoff von 15,55 meq/100 g Fertigprodukt.

Beispiel 14

15 Man wiederholt Beispiel 12, verwendet jedoch nur 6,6 g Oxyethylmorpholin und 5 g Dimethylsulfat. Nach Zusatz von 410 g 39%iger wäßriger Natriumbisulfatlösung und 1305 g Wasser erhält man das gewünschte Produkt. Es enthält nunmehr 7,9 meq quartären Stickstoff pro 100 g Fertigprodukt bei einem Festkörpergehalt von 30 %.

Beispiel 15

20 Man wiederholt Beispiel 13, verwendet jedoch nur 7,1 g Oxypropylmorpholin und 5 g Dimethylsulfat. Nach Zusatz von 411 g 39%iger wäßriger Natriumbisulfatlösung und 1306 g Wasser erhält man das gewünschte Produkt. Es enthält nunmehr 7,9 meq quartären Stickstoff pro 100 g Fertigprodukt bei einem 25 Festkörpergehalt von 30 %.

Beispiel 16

30 300 g (1,51 Mol) Polyisocyanat 3 werden bei Raumtemperatur mit 150 g (0,07 Mol) Polyether 1 und 50 g (0,025 Mol) Polyether 9 versetzt. Die Mischung wird unter Rühren auf 105 °C erwärmt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf 60 °C wird der NCO-Gehalt bestimmt (theor. 12,0 % / gef. 11,6 %). Bei 60 °C wird das erhaltene Prepolymer mit 373,0 g (1,434 Mol) 40%iger wäßriger Natriumhydrogensulfatlösung versetzt, 10 Minuten nachgerührt und anschließend innerhalb ca. 5 Minuten mit 1290 ml entsalztem Wasser dispergiert. Die so erhaltene Dispersion wird 7 Stunden bei 40 °C nachgerührt und 35 anschließend bei Raumtemperatur entgast. Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 % und dem pH-Wert 6.

Beispiel 17

40 Man arbeitet analog Beispiel 16, katalysiert jedoch mit 1 Tropfen Dibutylzinnidilaurat (NCO-Gehalt gef. 11,2 %). Man erhält ebenfalls eine feinteilige lagerstabile Dispersion mit 30 % Feststoff und pH 6.

Beispiele 18 - 23

45 Die Beispiele 18 - 23 werden analog Beispiel 16 durchgeführt. Die Polyether 3 - 8 (je 50 g) wurden anstatt Polyether 9 eingesetzt.

	Beisp.	Poly-ether	ber. %NCO	gef. %NCO	pH-Wert	Bemerkung
50	18	3	12,0	11,7	6	feinteilig/stabil
	19	4	12,2	12,2	6	feinteilig/stabil
	20	5	11,6	11,2	6	feinteilig/stabil
	21	6	12,2	12,1	6	feinteilig/stabil
	22	7	12,3	11,8	6	feinteilig/stabil
	23	8	11,0	10,4	6	feinteilig/stabil

Beispiel 24

300 g (1,51 Mol) Polyisocyanat 3 werden bei Raumtemperatur mit 200 g (0,093 Mol) Polyether 1 versetzt. Die Mischung wird unter Rühren auf 105°C erwärmt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf 60°C wird der NCO-Gehalt bestimmt (theor. 12,0 % / gef. 11,9 %). Bei 60°C wird das erhaltene Prepolymer mit 295,5 g (1,138 Mol) 40%iger wäßriger Natriumhydrogensulfatlösung versetzt, 10 Minuten nachgeführt und anschließend innerhalb ca. 5 Minuten mit 1265 ml entsalztem Wasser dispergiert. Die so erhaltene Dispersion wird 7 Stunden bei 40°C nachgeführt und anschließend bei Raumtemperatur entgast. Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 % und dem pHWert 6.

Beispiele 25 - 27

Man arbeitet analog Beispiel 24, verwendet aber abweichende Mengen an Polyether 1.

Beisp.	g Polyether 1	% NCO (ber.)	% NCO (gef.)	pH
25	100	15,3	15,1	5,7
26	150	13,7	13,4	5,9
27	300	9,6	9,4	6,0

Beispiel 28

300 g (1,51 Mol) Polyisocyanat 3 werden bei Raumtemperatur mit 200 g (0,093 Mol) Polyether 1 versetzt. Die Mischung wird unter Rühren auf 105°C erwärmt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf 60°C wird der NCO-Gehalt bestimmt (theor. 12,0 % / gef. 11,9 %). Das Prepolymer wird unter kräftigem Rühren in eine Lösung aus 287,5 g (1,106 Mol) 40%iger wäßriger Natriumhydrogensulfatlösung und 1233 ml entsalztem Wasser dispergiert. Nach 12 Stunden Nachröhren bei 40°C und anschließendem Entgasen bei Raumtemperatur erhält man eine feinteilige, niedrigviskose Dispersion mit 30 % Feststoffgehalt und pH 5,9.

Beispiel 29

300 g (1,51 Mol) Polyisocyanat 2 werden bei Raumtemperatur mit 75 g (0,035 Mol) Polyether 1 versetzt und auf 100°C erwärmt. Nach 1 Stunde Röhren bei dieser Temperatur werden 45 g (0,5 Mol) Glykolmonoethylether langsam zugetropft. Anschließend wird 1 Stunde bei 90 - 100°C geröhrt und dann der NCO-Gehalt bestimmt (ber. 9,8 / gef. 9,7). Nach Abkühlen auf 50°C gibt man 520 g (1,0 Mol) 20%ige wäßrige Natriumhydrogensulfatlösung zu, röhrt 1 Stunde bei ca. 40°C und dispergiert mit 807 ml entsalztem Wasser. Man erhält nach 5 Stunden Nachröhren bei Raumtemperatur eine stabile Dispersion mit 30 % Feststoffgehalt und pH 5,3.

Beispiel 30

Man arbeitet analog Beispiel 29, jedoch mit den folgenden Einsatzmengen:  
 300 g (1,51 Mol) Polyisocyanat 2,  
 150 g (0,07 Mol) Polyether 1,  
 21,4 g (0,24 Mol) Glykolmonoethylether,  
 613,8 g (1,18 Mol) 20%ige wäßrige Natriumhydrogensulfatlösung und  
 889 ml entsalztem Wasser.

Man erhält eine feinteilige Dispersion mit 30 % Feststoffgehalt und pH 6.

Prepolymerisat 31

Zu 1200 g (2,380 Mol) Polyisocyanat 3 gibt man unter Röhren bei Raumtemperatur 800 g (0,372 Mol) Polyether 1 und erwärmt auf 100°C. Nach einer Reaktionszeit von 1 Stunde bei 100 - 105°C wird der NCO-Gehalt bestimmt (gefunden 12,2 % / theoretisch 12,5 %).

Beispiel 32

450 g des Prepolymerisats 31 werden bei 40 °C mit 1118 ml entsalztem Wasser unter guter Rührung zügig (ca. 2 Minuten) dispergiert. Nach 15 Minuten wird die Dispersion mit 293,2 g (1,043 Mol) einer 5 37%igen wäßrigen Natriumhydrogensulfatlösung, das heißt 80 % der theoretisch benötigten Menge versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 20 Stunden bei 40 °C nachgerührt. Man erhält eine feinteilige, lagerstabile Dispersion mit den folgenden Daten: 14,9 % Sulfonatgruppen; 26,5 % eingebaute Ethylenoxidgruppen; 30 % Feststoffgehalt; pH-Wert 6,7.

10 Beispiel 33

Man verfährt analog Beispiel 32, verwendet jedoch die folgenden Einsatzmengen:  
 450 g Prepolymerisat 31,  
 1084 ml entsalztes Wasser und  
 15 146,6 g (0,522 Mol) 37%ige wäßrige Natriumhydrogensulfatlösung (d.h. 40 % der theor. benötigten Menge). Wie in Beispiel 32 erhält man eine feinteilige Dispersion mit den folgenden Daten:  
 8,2 % Sulfonatgruppen; 29,0 % eingebaute Ethylenoxidgruppen; 30 % Feststoffgehalt; pH-Wert 7,7.

Beispiele 34 - 36

20 Man verfährt analog Beispiel 32:

Bsp.	%NaHSO <sub>3</sub>	%Eox	%SO <sub>3</sub>	%FK	pH-Wert	Bemerkung
25 34	60	27,4	11,6	30	7,5	feinteilig/stabil
35	20	30,8	4,4	30	7,4	feinteilig/stabil
36	100	26,1	17,4	30	5,9	feinteilig/stabil

30 AnwendungAnwendungsbeispiel 1 (Waschpermanenz)

35 Gewebe in Leinwandbindung aus PES/CO-Mischgarn (67/33) von ca. 160 g/m<sup>2</sup> wird mit nachstehenden Flotten imprägniert, auf dem Foulard bis auf ca. 70 % Flottenaufnahme abgequetscht, anschließend bei 80 °C getrocknet und danach 5 Minuten bei 150 °C kondensiert.

Aufgebracht wurden folgende Imprägnierflotten:

1.1 (Stand der Technik)

40 50 g/l 40%ige wäßrige Dimethylethylenharnstofflösung (DMEU),

60 g/l einer Dispersion eines Perfluoralkylketten enthaltenden Acrylat-Copolymerisats mit einem F-Gehalt von ca. 40 % (bezogen auf Feststoff) und ca. 12 % Feststoff (bezogen auf die Gesamtdispersion) @BAYGARD AFE, Bayer AG) und

3 g/l Zinknitrat als Katalysator für den Dimethylethylenharnstoff (DMEU)

45 1.2 (erfindungsgemäß)

50 g/l 40%ige wäßrige Dimethylethylenharnstofflösung (DMEU),

60 g/l einer Dispersion eines Perfluoralkylketten enthaltenden Acrylat-Copolymerisats mit einem F-Gehalt von ca. 40 % (bezogen auf Feststoff) und ca. 12 % Feststoff (bezogen auf die Gesamtdispersion) @BAYGARD AFE, Bayer AG) und

3 g/l Zinknitrat als Katalysator für den Dimethylethylenharnstoff (DMEU)

50 15 g/l der im Beispiel 2 beschriebenen Dispersion.

1.3 (Vergleich)

55 50 g/l 40%ige wäßrige Dimethylethylenharnstofflösung (DMEU),

60 g/l einer Dispersion eines Perfluoralkylketten enthaltenden Acrylat-Copolymerisats mit einem F-Gehalt von ca. 40 % (bezogen auf Feststoff) und ca. 12 % Feststoff (bezogen auf die Gesamtdispersion) @BAYGARD AFE, Bayer AG) und

3 g/l Zinknitrat als Katalysator für den Dimethylethylenharnstoff (DMEU)

60 15 g/l der im Vergleichsbeispiel 2 beschriebenen Dispersionen.

Die Prüfung der ausgerüsteten Ware erfolgt nach folgender Methode:

A. - Beregnungsprüfung nach Bundesmann DIN 53888

B. - Ölabweisungstest nach AATCC 118-1978

3. - Spray-Test nach AATCC 22-1974

Die Prüfung ergab folgende Werte:

5

		Ausrüstung		
		1.1	1.2	1.3
10	Abperlzeit [min]	10	10	5
	A Abperleffekt (Note 5-1)	5	5	2
	Wasseraufnahme [%]	2,5	2,5	18,5
15	B Ölabweisung (Note 8-1)	5	5	5
	C Spray-Test (Note 100-0)	100	100	100

Die so ausgerüsteten Gewebe wurden anschließend 5 mal bei 40 °C in einer Haushaltswaschmaschine unter Zusatz eines haushaltsüblichen Feinwaschmittels gewaschen und nach jedem Waschzyklus bei Raumtemperatur getrocknet.

Danach erfolgte die Bewertung nach dem unter B aufgeführten Ölabweisungstest und dem unter C genannten Spray-Test.

25

		Ausrüstung		
		1.1	1.2	1.3
	B Ölabweisung (Note 8-1)	3	4	2
30	C Spray-Test (Note 100-0)	50	100	0

#### Anwendungsbeispiel 2 (Waschpermanenz/Synthetefasern)

35 Gewebe in Köperbindung aus 100 % PES-Filamentgarnen mit einem Einzeltiter der Filamente von ca. 4 dtex mit einem Gewicht von 190 g/m<sup>2</sup> wird mit folgenden Flotten imprägniert, auf ca. 58 % Flottenaufnahme abgequetscht, bei 100 °C getrocknet und 60 sec. bei 180 °C kondensiert.

Aufgebracht wurden folgende Imprägnierflotten:

2.1 (erfindungsgemäß)

40 20 g/l Isopropanol,  
1 g/l Essigsäure 60%ig,  
80 g/l einer Dispersion eines Perfluoralkylketten enthaltenden Acrylat-Copolymerisats mit einem F-  
Gehalt von ca. 40 % (bezogen auf Feststoff) und ca. 16 % Feststoff (bezogen auf die Gesamtdispersion)  
®BAYGARD CA 40135, Bayer AG),

45 15 g/l der im Beispiel 2 beschriebenen Dispersion.

2.2 (Vergleich)

20 g/l Isopropanol,  
1 g/l Essigsäure 60%ig,  
80 g/l einer Dispersion eines Perfluoralkylketten enthaltenden Acrylat-Copolymerisats mit einem F-  
Gehalt von ca. 40 % (bezogen auf Feststoff) und ca. 16 % Feststoff (bezogen auf die Gesamtdispersion)  
®BAYGARD CA 40135, Bayer AG),

10 g/l einer wässrigen, kationisch modifizierten PU-Dispersion gemäß DE-OS 3 523 856 (Beispiel 1)

3 g/l einer 50%igen wässrigen Lösung eines Melamin/Formaldehyd-Kondensates,

1 g/l Zinknitrat als Katalysator für das Melamin/Formaldehyd-Kondensat.

55 2.3 (Stand der Technik)

20 g/l Isopropanol,  
1 g/l Essigsäure 60%ig,  
80 g/l einer Dispersion eines Perfluoralkylketten enthaltenden Acrylat-Copolymerisats mit einem F-

Gehalt von ca. 40 % (bezogen auf Feststoff) und ca. 16 % Feststoff (bezogen auf die Gesamtdispersion) @BAYGARD CA 40135, Bayer AG),

3 g/l einer 50%igen wässrigen Lösung eines Melamin/Formaldehyd-Kondensates,

1 g/l Zinknitrat als Katalysator für das Melamin/Formaldehyd-Kondensat.

5 Im Originalzustand waren die Gewebe mit den unterschiedlichen Ausrüstungen gut hydro- und oleophobiert. Es wurden keine Unterschiede in der Wasser- und Ölabweisung nach den o.a. Testmethoden gefunden (Spray-Test Note 100 und Öl-Note 5-6).

10 Die Gewebe wurden daraufhin in einer Haushaltswaschmaschine unter Zusatz eines haushaltsüblichen Feinwaschmittels bei 40 °C gewaschen und nach jedem Waschzyklus bei ca. 70 °C maschinell getrocknet (Tumbler).

15 Während das mit der Flotte 2.1 behandelte Gewebe noch nach 20 Waschzyklen eine Spray-Test-Note von 100 und eine Öl-Note von 4 aufwies, waren die Werte bei dem mit der Flotte 2.2 behandelten Gewebe nach 13 Waschzyklen in der Spray-Test-Note auf 90 und in der Öl-Note auf 2 abgefallen. Das mit der Flotte 2.3 (ohne permanenzverbessernden Zusatz) ausgerüstete Gewebe fiel nach 8 Waschzyklen auf Spray-Test-Note 80 und Öl-Note 2 ab.

#### Anwendungsbeispiel 3 (Waschpermanenz)

20 Gewebe in Leinwandbindung aus PES/CO-Mischgarn (67/33) von ca. 160 g/m<sup>2</sup> wird mit nachstehenden Flotten imprägniert, auf dem Foulard auf ca. 70 % Flottenaufnahme abgequetscht, anschließend bei 110 °C getrocknet und danach 5 Minuten bei 150 °C kondensiert.

Aufgebracht wurden folgende Imprägnierflotten:

##### 3.1 (Vergleich)

25 40 g/l 40%ige wässrige Dimethylethylenharnstofflösung (DMEU),

50 g/l einer Dispersion eines Perfluoralkylketten enthaltenden Acrylat-Copolymerisats mit einem F-Gehalt von ca. 40 % (bezogen auf Feststoff) und ca. 20 % Feststoff (bezogen auf die Gesamtdispersion).

Das Copolymerisat enthält keine zur Reaktion befähigten OH- oder OR-Gruppen.

3 g/l Zinknitrat als Katalysator für den Dimethylethylenharnstoff (DMEU)

##### 3.2 (erfindungsgemäß)

30 40 g/l 40%ige wässrige Dimethylethylenharnstofflösung (DMEU),

50 g/l einer Dispersion eines Perfluoralkylketten enthaltenden Acrylat-Copolymerisats mit einem F-Gehalt von ca. 40 % (bezogen auf Feststoff) und ca. 20 % Feststoff (bezogen auf die Gesamtdispersion).

Das Copolymerisat enthält keine zur Reaktion befähigten OH- oder OR-Gruppen.

15 g/l der im Beispiel 2 beschriebenen Dispersion.

35 3 g/l Zinknitrat als Katalysator für den Dimethylethylenharnstoff (DMEU)

Die behandelten Gewebe wurden im Originalzustand als auch nach mehrfacher Wäsche bewertet.

Die Gewebe wurden für die Bewertung der Mehrfachwäsche in einer Haushaltswaschmaschine unter Zusatz eines haushaltsüblichen Feinwaschmittels bei 40 °C gewaschen und nach jedem Waschzyklus bei ca. 70 °C maschinell getrocknet. Die Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

40

45

50

55

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45

Gewebe	Bewertung	Anzahl der Wäschchen			
		Orig.	3X	5X	10X
<b>Flotte</b>					
3.1	A	Abperlezeit [min]	10	0	0
		Abperleffekt (Note 5-1)	5	1	1
		Wasseraufnahme [%]	2,1	28	28
	B	Ö1-Note (8-1)	5	3	3
<b>Flotte</b>					
3.2	A	Abperlezeit [min]	10	10	10
		Abperleffekt (Note 5-1)	5	5	5
		Wasseraufnahme [%]	2,9	2,9	2,9
	B	Ö1-Note (8-1)	5	6	5

#### Anwendungsbeispiel 4 (Wiederanschmutzung)

PES/CO-Körper (60/40) mit einem Gewicht von ca. 240 g/m<sup>2</sup>, gebleicht und weißgetönt, wird mit folgenden Imprägnierflotten imprägniert, im Foulard auf eine Flottenaufnahme von 60 % abgequetscht, anschließend bei 110 °C getrocknet und danach bei 150 °C 5 Minuten kondensiert.

Die für die leichtere Schmutzauswaschbarkeit (Soil Release) geeignete Ausrüstung wird wie folgt geprüft:

Der Prüfling von 20 x 20 cm wird mit 5 ml eine Lanolin/Ruß-Mischung bekleckt und unter einer Glasplatte mit 2,5 kg 1 Minute belastet. Nach einer Stunde wird der nicht aufgesaugte Teil mit einem Papiertuch entfernt. Nach einer Einwirkzeit von 24 Stunden wird der Prüfling bei 60 °C mit einem perborathaltigen Haushaltswaschmittel gewaschen. Der verbliebene Fleck wird visuell in Anlehnung an die Bewertung mit dem Graumaßstab DIN 54002 für das Anbluten bewertet. Die Lanolin/Ruß-Mischung besteht aus 50 g

Lanolin DAB 6, 10 g Farbruß FW 1 (Degussa), 0,2 g Ceresrot 4 B, 500 ml Perchlorethylen.

Die Wiederanschmutzung (Soil redeposition) prüft man wie folgt:

0,5 g Ruß CK 3 (Degussa) werden mit 2,0 g ©Dixan (Henkel) vermischt und mit heißem Wasser angeschlemmt. Diese Mischung bleibt 4 - 5 Stunden stehen. Anschließend wird mit Wasser auf 1 l 5 aufgefüllt, mit einem Schnellrührer 5 Minuten gerührt und auf 60°C erhitzt. Der Prüfling wird in das Schmutzbad eingelegt und 15 Minuten bei konstanter Temperatur darin bewegt (Flottenverhältnis 1:50). Danach wird 5 Minuten unter fließendem, kalten Wasser gespült und getrocknet. Die Beurteilung der Wiederanschmutzung erfolgt in Anlehnung an die Bewertung mit dem Graumaßstab DIN 54002 für das Anbluten.

10 Aufgebracht wurden folgende Imprägnierflotten:

4.1 (erfindungsgemäß)

60 g/l 40%ige wässrige Dimethylolethylenharnstofflösung (DMEU),

60 g/l einer Dispersion eines Perfluoralkylketten enthaltenden Acrylat-Copolymerisats mit einem F- Gehalt von ca. 60 % (bezogen auf Feststoff) und ca. 30 % Feststoff (bezogen auf die Gesamtdispersion).

15 Das Copolymerisat enthält Polyethylenoxidmethacrylat mit reaktionsfähigen OH-Gruppen, wie sie in EP-A 312 964, Beispiel 3, beschrieben sind,

15 g/l der im Beispiel 2 beschriebenen Dispersion,

6 g/l Zinknitrat als Katalysator für den Dimethylolethylenharnstoff (DMEU).

4.2 (Stand der Technik)

20 60 g/l 40 wässrige Dimethylolethylenharnstofflösung (DMEU),

60 g/l einer Dispersion eines Perfluoralkylketten enthaltenden Acrylat-Copolymerisats mit einem F- Gehalt von ca. 60 % (bezogen auf Feststoff) und ca. 30 % Feststoff (bezogen auf die Gesamtdispersion).

Das Copolymerisat enthält Polyethylenoxidmethacrylat mit reaktionsfähigen OH-Gruppen, wie in EP-A 312 964, Beispiel 3, beschrieben sind

25 6 g/l Zinknitrat als Katalysator für den Dimethylolethylenharnstoff (DMEU)

Das mit der Flotte 4.1 ausgerüstete und 1 mal gewaschenen Gewebe wurde im Wiederanschmutztest mit der Note 4-5 bewertet: demgegenüber war die Bewertung für das mit der Imprägnierflotte 4.2 ausgerüstete Gewebe 3, wobei die Note 5 eine nicht wahrnehmbare Anschmutzung Note 1 hingegen ein starkes Vergrauen durch die Anschmutzung bedeutet.

30

#### Anwendungsbeispiel 5 (Teppichtrockenanschmutzung)

Ein aus Polyamid-6,6 getufteter Teppich mit einem Gewicht von ca. 600 g/m<sup>2</sup> mit Polypropylen als Trägermaterial, wird in Anlehnung an DE-OS 3 307 420 mit einer Lösung besprüht, die folgende 35 Zusammensetzung hat:

110 g/l einer 6%igen wässrig/alkoholischen Lösung eines Methylsilsesquioxans

150 g/l einer Dispersion eines Perfluoralkylketten enthaltenden Acrylat-Copolymerisats mit einem F- Gehalt von ca. 40 % (bezogen auf Feststoff) und ca. 16 % Feststoff (bezogen auf die Gesamtdispersion) (©BAYGARD CA 40135, Bayer AG)

40 10 g/l der im Beispiel 2 beschriebenen Dispersion

Von dieser Mischung werden auf einen Abschnitt von 20 x 30 cm des Teppiches 15 ml mittels einer Spritzpistole gleichmäßig aufgesprüht. Danach wird bei 80°C getrocknet und der Prüfling bei 130°C 4 Minuten lang einer Hitzebehandlung unterzogen. Die Trockenanschmutzung wird mittels eines Trommelschmutztestes bewertet. Das so ausgerüstete Teppichmaterial weist gegenüber einem Vergleichsmuster,

45 das mit der gleichen Menge einer Mischung ohne die im Beispiel 2 beschriebene Dispersion ausgerüstet wurde, eine wesentlich geringere Trockenanschmutzung auf.

#### Anwendungsbeispiel 6 (Hochveredelung)

50 Ein Baumwollgewebe in Leinenbindung mit 250 g/m<sup>2</sup>, gebleicht, wird mit folgenden Flotten imprägniert, auf eine Restfeuchte von 80 % abgequetscht, bei 110°C getrocknet und 5 Minuten bei 150°C kondensiert.

6.1 (erfindungsgemäß)

130 g/l der in Beispiel 28 beschriebenen 25%igen wässrigen Dispersion eines blockierten Polyurethans

55 1 g/l NaHCO<sub>3</sub>

6.2 (Stand der Technik)

80 g/l ca. 40%ige wässrige Dimethylolethylenharnstofflösung (DMEU)

13 g/l MgCl<sub>2</sub> als Katalysator für den DMEU

Die Bewertung der einzelnen Eigenschaften erfolgt nach der in der Industrie üblichen Methoden:

	Ausrüstungen			
	Flotte 6.1	Flotte 6.2	ohne Ausrüstung	
5	Trockenkitterwinkel (Kette + Schuß)	130	137	80
10	Naßkitterwinkel (Kette + Schuß)	210	205	170
15	Trockenreißfestigkeit (N) (Kette)	926	770	930
20	Weißgrad nach Berger	47,5	47	49
25	Freier Formaldehyd (nach AATCC)	20 ppm	260 ppm	20 ppm

#### Patentansprüche

1. Blockierte Polyisocyanate mit einem mittleren Molekulargewicht von 800 bis 25000 und einem Gehalt an
  - blockierten Isocyanatgruppen, berechnet als freies NCO und bezogen auf unblockiertes Polyisocyanat entsprechend einem NCO-Gehalt von 5 bis 20 Gew.-%,
  - ionischen Gruppen von 1 bis 75 Milliäquivalenten (meq) pro 100 g blockiertem Polyisocyanat und
  - Polyalkylenoxideinheiten von 3 bis 40 Gew.-%, bezogen auf blockiertes Polyisocyanat, erhältlich durch Umsetzung
    - organischer Polyisocyanate,
    - NCO-reaktiver Verbindungen enthaltend (potentielle) ionische Gruppen,
    - Polyalkylenether,
    - NCO-Blockierungsmittel und gegebenenfalls
    - weiterer, von b), c) und d) verschiedener NCO-reaktiver Verbindungen, wobei entweder zunächst aus den Komponenten a), b), c) und gegebenenfalls d) eingegebaut Polyalkylenoxideinheiten und ionische Gruppen enthaltendes Polyisocyanat hergestellt wird, dessen freie NCO-Gruppen anschließend blockiert werden, oder als Blockierungsmittel (im Sinne einer Verbindung, die die Merkmale der obigen Gruppen b) und d) in sich vereinigt) Alkalibisulfit verwendet wird.
2. Polyisocyanate nach Anspruch 1 mit einem mittleren Molekulargewicht von 800 bis 5000.
3. Polyisocyanate nach Anspruch 1 mit einem Gehalt an blockierten Isocyanatgruppen entsprechend einem NCO-Gehalt von 10 bis 20 Gew.-%.
4. Polyisocyanate nach Anspruch 1 mit einem Gehalt an ionischen Gruppen von 2 bis 25 meq pro 100 g blockiertem Polyisocyanat.
5. Polyisocyanate nach Anspruch 1, deren Polyalkylenoxideinheiten zu 50 bis 100 Gew.-% Ethylenoxideinheiten enthalten.
6. Polyisocyanate nach Anspruch 5, deren Polyalkylenoxideinheiten neben Ethylenoxideinheiten allenfalls Propylenoxideinheiten enthalten.
7. Verfahren zur Herstellung der Polyisocyanate nach Ansprüchen 1 - 6, wonach man entweder die Komponenten (a), (b), (c) und gegebenenfalls (e) bei Temperaturen von 50 bis 120 °C zu einem Zwischenprodukt mit freien Isocyanatgruppen umsetzt und diese freien Isocyanatgruppen anschließend blockiert oder die Komponenten (a), (b), (c), (d) und gegebenenfalls (e) unter Verwendung von Alkalibisulfit als Komponente (d) bei Temperaturen von 50 bis 120 °C zum Endprodukt umsetzt.
8. Verwendung der Polyisocyanate nach Ansprüchen 1 - 6 als Knitterfestmittel für die Ausrüstung von Textilien.
9. Verwendung der Polyisocyanate nach Ansprüchen 1 - 6 in Kombination mit fluorierten organischen Verbindungen als Hydrophobier-/Oleophobiermittel für die Ausrüstung von Textilien.

10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei die fluorierten organischen Verbindungen frei von Hydroxylgruppen sind.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: 0 537 578 A3

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 92116941.3

⑮ Int. Cl. 5: C08G 18/08, C08G 18/80,  
D06M 15/564, C08G 18/28,  
D06M 15/277

⑭ Anmeldetag: 05.10.92

⑬ Priorität: 17.10.91 DE 4134284

⑯ Anmelder: BAYER AG

⑭ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
21.04.93 Patentblatt 93/16

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

⑮ Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE ES FR GB IT LI PT

⑰ Erfinder: Reiff, Helmut, Dr.  
Paul-Klee-Strasse 68  
W-5090 Leverkusen 1(DE)  
Erfinder: Passon, Karl-Heinz, Dr.  
Brucknerstrasse 6  
W-5090 Leverkusen 1(DE)  
Erfinder: Ehrlert, Hans-Albert  
Walter-Flex-Strasse 24  
W-5090 Leverkusen 1(DE)  
Erfinder: Nussbaum, Peter  
Opladener Strasse 104  
W-5090 Leverkusen 1(DE)

⑯ Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 19.05.93 Patentblatt 93/20

⑭ In Wasser dispergierbare blockierte Polyisocyanate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre  
Verwendung.

⑮ Wenn man bei der Herstellung blockierter Po-  
lyisocyanate mit eingebauten Polyalkylenoxidein-  
heiten und ionischen Gruppen entweder zunächst  
ohne Verwendung von Blockierungsmitteln ein Po-  
lyalkylenoxideinheiten und ionische Gruppen ent-  
haltendes Polyisocyanat herstellt und erst anschlie-  
ßend die noch freien Isocyanatgruppen dieses Zwi-  
schenprodukts blockiert oder als Blockierungsmittel  
Alkalibisulfit verwendet, erhält man technisch über-  
legene Produkte, die sich hervorragend als Knitter-  
festmittel und - gegebenenfalls in Kombination mit  
fluorierten organischen Verbindungen - als  
Hydrophobier-/Oleophobiermittel für textile Mate-  
rialien eignen.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 6941

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE															
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)												
X	FR-A-2 481 293 (DAI ICHI KOGYO SEIYAKU) * Seite 2, Zeile 10 - Seite 7, Zeile 2; Ansprüche 1-7; Beispiel 1 *	1	C08G18/08 C08G18/80 D06M15/564 C08G18/28 D06M15/277												
X	EP-A-0 012 348 (BAYER) * Seite 6, Zeile 25 - Seite 14, Zeile 10; Ansprüche 1-3; Beispiel 3 *	1-5													
D	& DE-A-2 853 937	---													
A	EP-A-0 075 775 (BAYER) * Seite 6, Zeile 21 - Seite 12, Zeile 31; Ansprüche 1-5; Beispiel 11 *	1													
A	FR-A-2 364 934 (BAYER) * Anspruch 1; Beispiele 5,7 *	1													
A	EP-A-0 207 414 (BAYER)	1													
D	& DE-A-3 523 856	---													
A	EP-A-0 121 078 (BAYER)	1													
D	& DE-A-3 307 420	-----													
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)															
C08G D06M															
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1"> <tr> <td>Recherchenamt DEN HAAG</td> <td>Abschlußdatum der Recherche 23 MAERZ 1993</td> <td>Prüfer BOURGONJE A.F.</td> </tr> <tr> <td colspan="3">KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td> </tr> <tr> <td colspan="3">           X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet            Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie            A : technologischer Hintergrund            O : nichtschriftliche Offenbarung            P : Zwischenliteratur         </td> </tr> <tr> <td colspan="3">           T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze            E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist            D : in der Anmeldung angeführtes Dokument            L : aus anderem Grunde angeführtes Dokument            &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument         </td> </tr> </table>				Recherchenamt DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 23 MAERZ 1993	Prüfer BOURGONJE A.F.	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderem Grunde angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		
Recherchenamt DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 23 MAERZ 1993	Prüfer BOURGONJE A.F.													
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE															
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur															
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderem Grunde angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument															